

Partial Translation of JP 2000-352620

Publication Date: December 19, 2000

Application No.: 2000-88783

Filing Date: March 28, 2000

Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND

Inventor: Takashi MURAKAMI

Inventor: Koichi NAGAYASU

Inventor: Noriki TACHIBANA

[0304]

(Production of Resin Film 10E)

A sample 10 was coated with a coating composition 1 for reflection-preventing layer with a wet film thickness of 10 μm and dried. After being irradiated with ultraviolet rays of 300 mJ/cm^2 , the sample (refractive index: 1.82, film thickness: 77 nm) was coated with a following coating composition 2 for reflection-preventing layer with a wet film thickness of 10 μm , and dried at 80°C for 30 minutes, thereby resin film 10E (refractive index: 1.45, film thickness: 90 nm) was produced, which is denoted as sample 10E. In a similar manner, other than using sample 10C in place of the sample 10, by coating the following coating compositions 1 and 2 for reflection-preventing layer on the sample 10C, a resin film 10F was produced. It is denoted as a sample 10F.

[0305]

Preparation of a coating composition 1 for reflection-preventing layer
titanium-polymer (Nippon Soda Co., Ltd.: B-4) 125 g

butanol	1200 g
isopropyl-alcohol	1200 g
dipentaerythritol-hexaacrylate monomer	3 g
dipentaerythritol-hexaacrylate dimer	1 g
components of dipentaerythritol-hexaacrylate trimer or more	1 g
diethoxy-benzophenone UV-initiator	0.1 g
γ -methacryloxy-propyltrimethoxy-silane	5 g

Preparation of a coating composition 2 for reflection-preventing layer

hydrolysate of tetraethoxy-silane*	180 g
γ -methacryloxy-propyltrimethoxy-silane	5 g
cyclohexanone	3200 g

*Method for preparing hydrolysate of tetraethoxy-silane

Ethanol 380 g was added to tetraethoxy-silane 250 g, and hydrochloric acid aqueous solution in which 3 g concentrated hydrochloric acid was dissolved in 235 g water, was slowly dropped to this solution at room temperature. After adding the hydrochloric acid aqueous solution, the solution was stirred for three hours at room temperature, thus, resulting in preparation of hydrolysate of tetraethoxy-silane.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-352620
(P2000-352620A)

(43)公開日 平成12年12月19日 (2000.12.19)

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	F I	マークト [®] (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	
B 2 9 C 41/28		B 2 9 C 41/28	
55/12		55/12	
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全34頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願2000-88783(P2000-88783)	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成12年3月28日 (2000.3.28)	(72)発明者	村上 隆 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平11-91342	(72)発明者	永安 浩一 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
(32)優先日	平成11年3月31日 (1999.3.31)	(72)発明者	立花 範幾 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 光学フィルム、偏光板及び液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】 溶媒を使用することなく光学的、物理的に優れ、特に寸法安定性に優れた光学フィルムを提供すること。特にその中でもセルロースエスチルフィルムを偏光板保護フィルムとして採用した偏光板及び該偏光板を装着した液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 溶融流延によって形成されたセルロースエスチルフィルムを有することを特徴とする光学フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融流延によって形成されたセルロースエステルフィルムを有することを特徴とする光学フィルム。

【請求項2】 前記セルロースエステルフィルムが1方向及びそれと直交する方向にそれぞれ1.00～2.50倍、1.01～3.00倍に延伸されたフィルムであることを特徴とする請求項1記載の光学フィルム。

【請求項3】 前記セルロースエステルフィルムが不揮発性可塑剤を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の光学フィルム。

【請求項4】 前記セルロースエステルフィルムが紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項5】 前記セルロースエステルフィルムの溶融温度が110～280℃であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項6】 前記セルロースエステルフィルムがセルロースの低級脂肪酸エステルを含有することを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項7】 前記セルロースエステルフィルムがセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートブタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも一種を有することを特徴とする請求項1～6の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項8】 前記セルロースエステルフィルムの原料セルロースが、木材パルプ及びリンターパルプの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1～7の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項9】 前記セルロースエステルフィルムの105℃、5時間での縦及び横の寸法変化率が±0.1%以内であることを特徴とする請求項1～8の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項10】 前記セルロースエステルフィルムの80μm換算でのヘイズが0.6%以下であることを特徴とする請求項1～9の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項11】 前記セルロースエステルフィルムの面内方向のレターデーションR0が100nm以下であることを特徴とする請求項1～10の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項12】 前記セルロースエステルフィルムの引っ張り強度が50N/mm²以上であることを特徴とする請求項1～11の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項13】 前記セルロースエステルフィルムの弾性率が3kN/mm²以上であることを特徴とする請求項1～12の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項14】 前記セルロースエステルフィルムの動摩擦係数が0.40以下であることを特徴とする請求項50

1～13の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項15】 前記光学フィルムの遅相軸方向と製膜方向とのなす角度θ₁が-30°～+30°、-60°～-90°或いは+60°～+90°であることを特徴とする請求項1～14の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項16】 前記光学フィルムの遅相軸方向と製膜方向とのなす角度θ₁と面内方向のレターデーションR0が下記の関係にあることを特徴とする請求項1～15の何れか1項記載の光学フィルム。

$$P \leq 1 - \sin^2(2\theta_1) \cdot \sin^2(\pi R_0 / \lambda)$$

Pは0.999、λはR0及びθ₁を求めるための三次元屈折率測定の際の光の波長nmを表す。

【請求項17】 クロスニコル状態に配置された2枚の偏光板の間に配置された光学フィルムを一方の偏光板側から光を当てて他方の偏光板の側から観察するに当たって、直径0.01mm以上である輝点の数が200個/cm²以下であることを特徴とする請求項1～16の何れか1項記載の光学フィルム。

20 【請求項18】 残留有機溶媒量が0.1質量%未満であることを特徴とする請求項1～17の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項19】 残留有機溶媒量が0.1質量%未満であることを特徴とする光学フィルム。

【請求項20】 長手方向が100m以上の巻きの状態であることを特徴とする請求項1～19の何れか1項記載の光学フィルム。

30 【請求項21】 前記セルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面にセルロースエステルを溶解もしくは膨潤させる溶媒を含む塗布組成物によって塗設された塗布層を有することを特徴とする請求項1～20の何れか1項記載の光学フィルム。

【請求項22】 前記光学フィルムの少なくとも一方の面に帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、易接着層、防眩層及び光学補償層から選択される少なくとも1層を設けたことを特徴とする請求項1～21の何れか1項記載の光学フィルム。

40 【請求項23】 請求項1～22の何れか1項記載の光学フィルムを少なくとも1方の面に用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項24】 請求項1～22の何れか1項記載の光学フィルム、及び請求項23記載の偏光板の少なくとも一方を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は溶融流延によって形成されたセルロースエステルフィルムを有する光学フィルム、及びそれを偏光板保護フィルムとして用いた偏光板、及びその偏光板を含む液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置（LCD）は低電圧、低消費電力でIC回路への直結が可能であり、そして特に薄型化が可能であることから、ワードプロセッサやパーソナルコンピュータ、テレビ、モニター、携帯情報端末等の表示装置として広く採用されている。このLCDは、基本的な構成は例えば液晶セルの両側に偏光板を設けたものである。

【0003】ところで偏光板は一定方向の偏波面の光だけを通すものである。従って、LCDは電界による液晶の配向の変化を可視化させる重要な役割を担っている。即ち、偏光板の性能によってLCDの性能が大きく左右される。

【0004】偏光板の偏光子はヨウ素などを高分子フィルムに吸着・延伸したものである。即ち、二色性物質（ヨウ素）を含むHインキと呼ばれる溶液を、ポリビニルアルコールのフィルムに湿式吸着させた後、このフィルムを一軸延伸することにより、二色性物質を一方向に配向させたものである。

【0005】偏光板の保護フィルムとしては、セルロース樹脂、特にセルローストリアセテートが用いられている。

【0006】セルロースエステルフィルムは、光学的、物理的に偏光板用の保護フィルムとして有用であるため一般に広く用いられている。しかしながら、フィルムの製造方法はハロゲン系の溶媒を用いた流延製膜法による製造方法であるため、溶媒回収に要する費用は非常に大きい負担となっていた。そのため、ハロゲン系以外の溶媒が色々と試験されたが満足する溶解性の得られる代替物はなかった。代替溶媒以外に、特開平10-95861号記載の冷却法等新規溶解方法も試されたが、工業的な実現が難しくさらなる検討が必要とされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は溶媒を使用することなく光学的、物理的に優れ、特に寸法安定性に優れた光学フィルムを提供することである。更に別の目的として、溶融流延法で得られるフィルムが持つ塗布性不良や膜厚方向のレターデーションの不安定性を改善することにある。

【0008】尚、本発明において光学フィルムとは、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ等の各種表示装置に用いられる機能フィルムのことであり、特に偏光板保護フィルム、位相差フィルム、反射防止フィルム、輝度向上フィルム、視野角拡大等の光学補償フィルム等を含む。特にその中でも本発明のセルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして採用した偏光板及び該偏光板を装着した液晶表示装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下

の構成により達成される。

【0010】1. 溶融流延によって形成されたセルロースエステルフィルムを有することを特徴とする光学フィルム。

【0011】2. 前記セルロースエステルフィルムが1方向及びそれと直交する方向にそれぞれ1.00～2.50倍、1.01～3.00倍に延伸されたフィルムであることを特徴とする上記1記載の光学フィルム。

10 【0012】3. 前記セルロースエステルフィルムが不揮発性可塑剤を含有することを特徴とする上記1又は2記載の光学フィルム。

【0013】4. 前記セルロースエステルフィルムが紫外線吸収剤を含有することを特徴とする上記1～3の何れか1項記載の光学フィルム。

【0014】5. 前記セルロースエステルフィルムの溶融温度が110～280℃であることを特徴とする上記1～4の何れか1項記載の光学フィルム。

20 【0015】6. 前記セルロースエステルフィルムがセルロースの低級脂肪酸エステルを含有することを特徴とする上記1～5の何れか1項記載の光学フィルム。

【0016】7. 前記セルロースエステルフィルムがセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、及びセルロースフタレートから選ばれる少なくとも一種を有することを特徴とする上記1～6の何れか1項記載の光学フィルム。

30 【0017】8. 前記セルロースエステルフィルムの原料セルロースが、木材パルプ及びリンターパルプの少なくとも一方を含むことを特徴とする上記1～7の何れか1項記載の光学フィルム。

【0018】9. 前記セルロースエステルフィルムの105℃、5時間での縦及び横の寸法変化率が±0.1%以内であることを特徴とする上記1～8の何れか1項記載の光学フィルム。

【0019】10. 前記セルロースエステルフィルムの80μm換算でのヘイズが0.6%以下であることを特徴とする上記1～9の何れか1項記載の光学フィルム。

40 【0020】11. 前記セルロースエステルフィルムの面内方向のレターデーションR0が100nm以下であることを特徴とする上記1～10の何れか1項記載の光学フィルム。

【0021】12. 前記セルロースエステルフィルムの引っ張り強度が50N/mm²以上であることを特徴とする上記1～11の何れか1項記載の光学フィルム。

【0022】13. 前記セルロースエステルフィルムの弾性率が3kN/mm²以上であることを特徴とする上記1～12の何れか1項記載の光学フィルム。

50 【0023】14. 前記セルロースエステルフィルムの動摩擦係数が0.40以下であることを特徴とする上記

1～13の何れか1項記載の光学フィルム。

【0024】15. 前記光学フィルムの遅相軸方向と製膜方向とのなす角度 θ_1 が $-30^\circ \sim +30^\circ$ 、 $-60^\circ \sim -90^\circ$ 或いは $+60^\circ \sim +90^\circ$ であることを特徴とする上記1～14の何れか1項記載の光学フィルム。

【0025】16. 前記光学フィルムの遅相軸方向と製膜方向とのなす角度 θ_1 と面内方向のレターデーションR0が下記の関係にあることを特徴とする上記1～15の何れか1項記載の光学フィルム。

【0026】 $P \leq 1 - \sin^2(2\theta_1) \cdot \sin^2(\pi R_0/\lambda)$ Pは0.999、 λ はR0及び θ_1 を求めるための三次元屈折率測定の際の光の波長nmを表す。

【0027】17. クロスニコル状態に配置された2枚の偏光板の間に配置された光学フィルムを一方の偏光板側から光を当てて他方の偏光板の側から観察するに当たって、直径0.01mm以上ある輝点の数が200個/cm²以下であることを特徴とする上記1～16の何れか1項記載の光学フィルム。

【0028】18. 残留有機溶媒量が0.1質量%未満であることを特徴とする上記1～17の何れか1項記載の光学フィルム。

【0029】19. 残留有機溶媒量が0.1質量%未満であることを特徴とする光学フィルム。

【0030】20. 長手方向が100m以上の巻きの状態であることを特徴とする上記1～19の何れか1項記載の光学フィルム。

【0031】21. 前記セルロースエステルフィルムの少なくとも一方の面にセルロースエステルを溶解もしくは膨潤させる溶媒を含む塗布組成物によって塗設された塗布層を有することを特徴とする上記1～20の何れか1項記載の光学フィルム。

【0032】22. 前記光学フィルムの少なくとも一方の面に帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、易接着層、防眩層及び光学補償層から選択される少なくとも1層を設けたことを特徴とする上記1～21の何れか1項記載の光学フィルム。

【0033】23. 上記1～22の何れか1項記載の光学フィルムを少なくとも1方の面に用いたことを特徴とする偏光板。

【0034】24. 上記1～22の何れか1項記載の光学フィルム、及び上記23記載の偏光板の少なくとも一方を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【0035】本発明は光学フィルム、特に偏光板の保護フィルムの材料としてセルロースエステルを使用する系において、溶媒を使用しないでフィルム製膜する方法を究明するためになされたもので、非溶媒使用系で製膜する方法を採用してセルロースエステルフィルムを製造するにはセルロースエステルを最適な温度で溶融・流延することによって形成すればよいとの知見に基づき本発明

に至ったものである。そしてこの方法で得られたセルロースエステルフィルムは光学的、物理的に優れ、特に寸法安定性等の特性に優れていることも判明し、結果としてそれらの特徴を有する保護フィルムとして採用した偏光板を得るに至った。

【0036】以下、本発明を詳述する。本発明の光学フィルムは溶融流延によって形成されたセルロースエステルフィルムであることを特徴とする。

【0037】本発明における溶融流延とは、溶媒を用いずセルロースエステルを流動性を示す温度まで加熱溶融し、その後流動性のセルロースエステルをエンドレスベルト、ドラム上に押し出し製膜することを意味する。

【0038】流延に用いられる各種添加物を含んでもよい流動性セルロースエステルにはほとんど揮発性溶媒を含まないが、一方でその溶融セルロースエステルを調製する過程の一部では溶媒を使用してもよい。

【0039】保護フィルムを構成するセルロースエステルフィルムはセルロースの低級脂肪酸エステル製のものを使用するのが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エス

テルにおける低級脂肪酸とは炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味し、例えばセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等がセルロースの低級脂肪酸エステルの好ましいものとして挙げられる。その他にも、セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルを用いることが出来る。最も好ましいセルロースの低級脂肪酸エステルは炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基又はブチリル基の置換度をYとした時、下記式(I)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルを含むセルロースエステルである。

【0040】

$$\text{式 (I)} \quad 2.6 \leq X+Y \leq 3.0$$

$$\text{式 (II)} \quad 0 \leq X \leq 2.5$$

この内特にセルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられ、中でも $1.9 \leq X \leq 2.5$ であり、 $0.1 \leq Y \leq 0.9$ であることが好ましい。アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在しているものである。これらは公知の方法で合成することができる。

【0041】本発明で用いられるセルロースエステルは、重量平均分子量Mw/数平均分子量Mn比が1.5～5.5のものが好ましく用いられ、特に好ましくは2.0～5.0であり、更に好ましくは2.5～5.0であり、更に好ましくは3.0～5.0のセルロースエステルが好ましく用いられる。

【0042】本発明で用いられるセルロースエステルの原料セルロースは、木材パルプでも綿花リンターでもよく、木材パルプは針葉樹でも広葉樹でもよいが、針葉樹の方がより好ましい。製膜の際の剥離性の点からは綿花

リンターが好ましく用いられる。これらから作られたセルロースエステルは適宜混合して、或いは単独で使用することができる。

【0043】例えば、綿花リンター由来セルロースエステル：木材パルプ（針葉樹）由来セルロースエステル：木材パルプ（広葉樹）由来セルロースエステルの比率が100:0:0、90:10:0、85:15:0、50:50:0、20:80:0、10:90:0、0:100:0、0:0:100、80:10:10、85:0:15、40:30:30で用いることが出来る。

【0044】又、本発明で用いられるセルロースエステルはフィルムにしたときの輝点異物が少ないものであることが好ましい。輝点異物とは、2枚の偏光板を直交に配置し（クロスニコル）、この間にセルロースエステルフィルムを配置して、一方の面から光源の光を当てて、もう一方の面からセルロースエステルフィルムを観察したときに、光源の光がもれて見える点のことである。このとき評価に用いる偏光板は輝点異物がない保護フィルムで構成されたものであることが望ましく、偏光子の保護にガラス板を使用したものが好ましく用いられる。輝点異物はセルロースエステルに含まれる未酢化のセルロースがその原因の1つと考えられ、輝点異物の少ないセルロースエステルを用いることと、溶融したセルロースエステルを濾過することによって除去し、低減することができる。又、フィルム膜厚が薄くなるほど単位面積当たりの輝点異物数は少なくなり、フィルムに含まれるセルロースエステルの含有量が少なくなるほど輝点異物は少なくなる傾向がある。

【0045】輝点異物は、輝点の直径0.01mm以上が200個/cm²以下であることが好ましく、更に100個/cm²以下であることが好ましく、50個/cm²以下であることが好ましく、30個/cm²以下であることが好ましく、10個/cm²以下であることが好ましいが、皆無であることが最も好ましい。又、0.05~0.01mm以下の輝点についても200個/cm²以下であることが好ましく、更に100個/cm²以下であることが好ましく、50個/cm²以下であることが好ましく、30個/cm²以下であることが好ましく、10個/cm²以下であることが好ましいが、皆無であることが最も好ましい。

【0046】輝点異物を濾過によって除去する場合、セルロースエステルを単独で溶融させたものを濾過するよりも可塑剤を添加混合した組成物を濾過することが輝点異物の除去効率が高く好ましい。紫外線吸収剤、他の添加物も適宜混合したものを作製することができる。濾過はセルロースエステルを含む溶融物の粘度が10000P以下で濾過されることが好ましく、更に好ましくは5000P以下が好ましく、1000P以下であることが更に好ましく、500P以下であることが更に好まし

い。濾材としては、ガラス繊維、セルロース繊維、濾紙、四フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂等の従来公知のものが好ましく用いられるが、特にセラミックス、金属等が好ましく用いられる。絶対濾過精度としては50μm以下のものが好ましく用いられ、30μm以下のものが更に好ましく、10μm以下のものが更に好ましく、5μm以下のものが更に好ましく用いられる。これらは適宜組み合わせて使用することもできる。濾材はサーフェースタイプでもデプスタイプでも用いることができるが、デプスタイプの方が比較的目詰まりしにくく好ましく用いられる。

【0047】別の実施態様では、原料のセルロースエステルは少なくとも一度溶媒に溶解させた後、溶媒を乾燥させたセルロースエステルを用いることが好ましい。好ましくは可塑剤、紫外線吸収剤及びマット剤の少なくとも1つ以上と共に溶媒に溶解させた後、乾燥させたセルロースエステルを用いる。更に、溶融の過程で-20℃以下に冷却したものであることがより好ましい。このようなセルロースエステルを添加することが溶融状態にしたときの各添加物を均一にしやすいため好ましく、光学特性を均一にするためにも優れている。特に全セルロースエステルの1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、更に好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上添加することが好ましく、最も好ましくは全てのセルロースエステル原料が一度溶媒で溶解されたものであることが望ましい。

【0048】本発明の光学フィルムはセルロースエステル以外の高分子成分を適宜混合したものでもよい。混合される高分子成分はセルロースエステルと相溶性に優れるものが好ましく、フィルムにしたときの透過率が80%以上、更に好ましくは90%以上、更に好ましくは92%以上であることが好ましい。

【0049】以下に本発明の光学フィルムの製造方法を更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。この中で、縦方向とは、フィルムの製膜方向（長手方向）を、横方向（幅手方向）とはフィルムの製膜方向と直角方向のことをいう。

【0050】原料のセルロースエステルをペレット状に成型し、熱風乾燥又は真空乾燥した後、溶融押出し、Tダイよりシート状に押出して、静電印加法等により冷却ドラムに密着させ、冷却固化させ、未延伸シートを得る。冷却ドラムの温度は90~150℃に維持されていることが好ましい。

【0051】本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとして偏光板を作製した場合、該セルロースエステルフィルムは、幅手方向もしくは製膜方向に延伸製膜されたフィルムであることが特に好ましい。

【0052】前述の冷却ドラムから剥離され、得られた未延伸シートを複数のロール群及び／又は赤外線ヒータ

一等の加熱装置を介してセルロースエステルのガラス転移温度 (T_g) から $T_g + 100^\circ\text{C}$ の範囲内に加熱し、一段又は多段縱延伸することが好ましい。

【0053】次に、上記のようにして得られた縱方向に延伸されたセルロースエステルフィルムを、 $T_g \sim T_g - 20^\circ\text{C}$ の温度範囲内で横延伸し次いで熱固定することが好ましい。

【0054】横延伸する場合、2つ以上に分割された延伸領域で温度差を $1 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲で順次昇温しながら横延伸すると巾方向の物性の分布が低減でき好ましい。更に横延伸後、フィルムをその最終横延伸温度以下で $T_g - 40^\circ\text{C}$ 以上の範囲に $0.01 \sim 5$ 分間保持すると巾方向の物性の分布が更に低減でき好ましい。

【0055】熱固定は、その最終横延伸温度より高温で、 $T_g - 20^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で通常 $0.5 \sim 30$ 秒間熱固定する。この際、2つ以上に分割された領域で温度差を $1 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で順次昇温しながら熱固定することが好ましい。

【0056】熱固定されたフィルムは通常 T_g 以下まで冷却され、フィルム両端のクリップ把持部分をカットし巻き取られる。この際、最終熱固定温度以下、 T_g 以上の温度範囲内で、横方向及び／又は縱方向に $0.1 \sim 10\%$ 弛緩処理することが好ましい。又冷却は、最終熱固定温度から T_g までを、毎秒 100°C 以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。冷却、弛緩処理する手段は特に限定ではなく、従来公知の手段で行えるが、特に複数の温度領域で順次冷却しながらこれらの処理を行うことがフィルムの寸法安定性向上の点で好ましい。尚、冷却速度は、最終熱固定温度を T_g 、フィルムが最終熱固定温度から T_g に達するまでの時間を t としたとき、 $(T_g - T_g) / t$ で求めた値である。

【0057】これら熱固定条件、冷却、弛緩処理条件のより最適な条件は、フィルムを構成するセルロースエステルにより異なるので、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整することにより決定すればよい。

【0058】本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとして偏光板を作製した場合、該セルロースエステルフィルムの T_g は 150°C 以上が好ましく、更に 180°C 以上が好ましい。 T_g は示差走査熱量計で測定するところのベースラインが偏奇し始める温度と、新たにベースラインに戻る温度との平均値として求められる。又、溶融温度は $110 \sim 280^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、更に 200°C 以上が好ましい。

【0059】セルロースエステルフィルムの好ましい延伸倍率は、一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 3.00$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.00 \sim 2.5$ 倍に延伸製膜されたものであり、より好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 3.0$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.00 \sim 2.50$ 倍に延伸されたものが好ましく、更に好ましくは θ_1 が $-20^\circ \sim +20^\circ$ 或いは $+70^\circ \sim +90^\circ$ 又は $-70^\circ \sim -90^\circ$ にあること

しく、更に好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 3.0$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.00 \sim 2.00$ 倍に延伸されたものであり、更に好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 3.0$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.01 \sim 1.50$ 倍未満に延伸されたものであり、更に好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 3.0$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.01 \sim 1.25$ 倍未満に延伸されたものであり、更に好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 2.50$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.01 \sim 1.25$ 倍未満に延伸されたものであり、最も好ましくは一方向の延伸倍率が $1.01 \sim 2.00$ 倍に延伸され、もう一方の延伸倍率が $1.01 \sim 1.10$ 倍未満に延伸されたものである。これにより、光学的等方性に優れたセルロースエステルフィルムを好ましく得ることができる。製膜工程のこれらの幅保持或いは横方向の延伸はテンターによって行うことが好ましく、ピンテンターでもクリップテンターでもよい。

【0060】本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとした場合、該保護フィルムの厚さは $10 \sim 500\mu\text{m}$ が好ましい。特に $20\mu\text{m}$ 以上、更には $35\mu\text{m}$ 以上が好ましい。又、 $100\mu\text{m}$ 以下、更には $85\mu\text{m}$ 以下が好ましい。特に好ましくは $20 \sim 80\mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは $30 \sim 60\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $30 \sim 50\mu\text{m}$ である。

【0061】本発明において、上記のようにして製膜されたセルロースエステルフィルムの面内方向におけるレターデーション $R_{0\text{nm}}$ は小さいほど好ましく、特に 500nm 未満であることが好ましく、 300nm 未満であることが好ましく、 200nm 未満であることが更に好ましく、 100nm 以下であることが更に好ましく、 50nm 以下であることが更に好ましく、 30nm 以下であることが更に好ましい。 10nm 以下であることが特に好ましく 0nm であることが更に好ましい。

【0062】本発明の光学フィルムの製膜方向（長手方向に相当する）と、フィルムの遅相軸とのなす角度 θ （ここでは θ_1 ）が 0° 、 $+90^\circ$ もしくは -90° に近いほど好ましい。ただし、 θ_1 は製膜方向と遅相軸とがなす狭い角度であり、 $+90^\circ \sim -90^\circ$ の範囲である。特に偏光板保護フィルムとして用いる場合に、得られる偏光板の偏光度向上に寄与する。ここで遅相軸とはフィルム面内の屈折率が最も高くなる方向である。以下、図1に従って好ましい範囲を説明する。

【0063】図1は光学フィルムの製膜方向とフィルムの遅相軸とのなす角度を模式的に説明した概略図である。具体的には、 θ_1 が $-30^\circ \sim +30^\circ$ （図1ではb及びc）或いは $+60^\circ \sim +90^\circ$ （図1ではa）又は $-60^\circ \sim -90^\circ$ （図1ではd）にあることが好ましく、より好ましくは θ_1 が $-20^\circ \sim +20^\circ$ 或いは $+70^\circ \sim +90^\circ$ 又は $-70^\circ \sim -90^\circ$ にあること

が好ましく、更に好ましくは $-15^{\circ} \sim +15^{\circ}$ 或いは $+75^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-75^{\circ} \sim -90^{\circ}$ があることが好ましく、更に好ましくは $-14^{\circ} \sim +14^{\circ}$ 或いは $+80^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-80^{\circ} \sim -90^{\circ}$ があることが好ましく、更に好ましくは $-10^{\circ} \sim +10^{\circ}$ があることが好ましく、更に好ましくは $-5^{\circ} \sim +5^{\circ}$ があることが好ましく、更に好ましくは $-3^{\circ} \sim +3^{\circ}$ があることが好ましい。更に好ましくは $-1^{\circ} \sim +1^{\circ}$ であり、 0° であることが最も好ましい。

【0064】尚、図1におけるa'～d'の範囲は上記のa～dの範囲と同義であり、各a～dに含まれる。

【0065】本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとして用いた際、偏光板の偏光子と偏光板保護フィルムの関係は、偏光子の配向方向と偏光板保護フィルムの遅相軸とのなす角度 θ_2 が 0° 、 $+90^{\circ}$ もしくは -90° に近くなるように配置すると偏光板の偏光度が高くなり好ましい。

【0066】具体的には、 θ_2 が $-30^{\circ} \sim +30^{\circ}$ 或いは $+60^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-60^{\circ} \sim -90^{\circ}$ にあることが好ましく、より好ましくは θ_2 が $-20^{\circ} \sim +20^{\circ}$ 或いは $+70^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-70^{\circ} \sim -90^{\circ}$ にあることが好ましく、更に好ましくは $-15^{\circ} \sim +15^{\circ}$ 或いは $+75^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-75^{\circ} \sim -90^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-14^{\circ} \sim +14^{\circ}$ 或いは $+80^{\circ} \sim +90^{\circ}$ 又は $-80^{\circ} \sim -90^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-10^{\circ} \sim +10^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-5^{\circ} \sim +5^{\circ}$ であることが好ましく、更に好ましくは $-3^{\circ} \sim +3^{\circ}$ であることが好ましい。更に好ましくは $-1^{\circ} \sim +1^{\circ}$ であり、 0° であることが最も好ましい。

【0067】更に好ましくは θ と面内方向のレターデーションR0が下記の関係にあることがより好ましい。 θ は偏光板保護フィルムでは θ_1 であり、偏光板では θ_2 のことである。

【0068】

$$P \leq 1 - \sin^2(2\theta) \cdot \sin^2(\pi R0 / \lambda)$$

Pは0. 999、 λ はR0及び θ を求めるための三次元屈折率測定の際の光の波長nmである。更に好ましくはPが0. 9995であるときに θ とR0が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくはPが0. 9998であるときに θ とR0が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくはPが0. 9999であるときに θ とR0が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくはPが0. 9995であるときに θ とR0が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくはPが0. 99998であるときに θ とR0が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくはPが0. 99999であるときに θ とR0が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくはPが0. 99995であるときに θ とR0が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくはPが0. 999998であるときに θ とR0が上式を満たすことが好ましく、更に好ましくはPが0. 999999であるときに θ とR0が上式を満たすことが好ましい。

【0069】更に本発明の実施態様では、残留有機溶媒量が0. 1質量%未満のセルロースエステルフィルムを

10

20

30

40

50

提供する。即ち、残留有機溶媒量が0. 1質量%未満であると特に膜厚方向のレターデーションRtの値は安定しており、取扱いがしやすかった。偏光板保護フィルムでは、Rtの変動が少ないことが安定した光学特性を得るために求められている。Rtの安定したセルロースエステルフィルムを得るため検討を重ねた結果、Rtはセルロースエステルフィルム自身の残留有機溶媒量に依存して変動することが明らかとなった。製造されたセルロースエステルフィルムは長尺の巻物（ロール）の状態で保管、輸送され、偏光板製造等に用いられる。巻きの状態では、セルロースエステルフィルム自身からの残留有機溶媒の揮散は乏しく、特に100m以上の長さで巻き取られたものは中心にいくほど経時での残留有機溶媒の揮散が少ないとため、巻きの中心と最表面との残留有機溶媒量に分布を持つことになる。このため、巻きの中でもRtの分布を持つてしまうという問題があった。又、保管期間或いは保管条件によっても残留有機溶媒量が変動していくため、Rtの安定した状態で、或いは安定したRt値を確認しながら偏光板を製造することが難しかった。

【0070】本発明の光学フィルムは製膜工程で実質的に溶媒を使用することができないため、製膜後巻き取られたセルロースエステルフィルムに含まれる残留有機溶媒量は安定して0. 1質量%未満であり、これによって従来以上に安定したRtを持つセルロースエステルフィルムを提供することが可能である。特に100m以上の長尺の巻物においても安定したRtを持つセルロースエステルフィルムを提供することが可能となった。該セルロースエステルフィルムは巻きの長さについては特に制限はなく、1500m、2500m、5000mであっても好ましく用いられる。Rtは500nm以下、更に好ましくは300nm以下が好ましく、更に好ましくは0～150nm以下が好ましく、更に好ましくは30～100nmが好ましい。又、Rtの変動や分布の幅は±50%未満であることが好ましく、±30%未満であることが好ましく、±20%未満であることが好ましく、±15%未満であることが好ましく、±10%未満であることが好ましく、±5%未満であることが好ましい。最も好ましくはRtの変動がないことである。

【0071】又、上記セルロースエステルフィルムは良好な塗布性を有するものである。セルロースエステルフィルムを用いた光学フィルムでは、各種機能を付与するために塗布工程で帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、易接着層、防眩層、光学補償層などを塗設することができる。従来の溶液流延法によって製膜されたセルロースエステルフィルムでは、製造後の経過時間によって塗布性が変わることがあった。この問題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、セルロースエステルフィルムの残留有機溶媒量が一因であることが判明した。

【0072】特に、セルロースエステルを溶解もしくは

膨潤させる溶媒を含む塗布組成物によって塗設する際に、セルロースエステルフィルムの残留有機溶媒量が多いとブラッシングを起こしたり、塗膜に微細な亀裂が発生することが確認された。これらの現象は塗布環境にも依存することが判明しているが、完全に原因が特定されではない。

【0073】上記セルロースエステルフィルムでは、各種機能を付与するために塗布工程で帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、防眩層、易接着層、光学補償層、配向層などの機能層を塗設する際に、セルロースエステルを溶解もしくは膨潤させる溶媒を含む塗布組成物によって塗設しても、安定して良好な塗布性を得られることが確認された。又、該セルロースエステルフィルムに塗布層を設けた場合でも、塗布層の膜厚は通常セルロースエステルフィルムの膜厚よりも薄いため、前述のR_t値は安定した値を得ることができる。

【0074】残留有機溶媒量が0.1質量%未満であるとそのような塗布故障が起こることは少なく、特に0.08質量%未満ではより少くなり、0.05質量%未満であることが更に好ましく、0.03質量%未満であることが更に好ましい。特に巻物（ロール）の状態でその中心から表面（外）にかけて上記範囲にあることが望ましい。

【0075】残留有機溶媒量は、ヘッドスペースガスクロ法により測定できる。即ち、既知量のセルロースエステルフィルムを密閉容器内で120℃で20分間加熱し、その密閉容器内の気相に含まれる有機溶媒をガスクロマトグラフにより定量する。この結果から残留有機溶媒量（%）を算出することができる。

【0076】 $\text{残留有機溶媒量(%)} = \frac{\text{残留有機溶媒質量(g)}}{\text{加熱処理前のセルロースエステルフィルム(g)}}$

或いは、加熱前後の質量変化から、下式により残留有機溶媒量（%）を求めることが出来る。

【0077】 $\text{残留有機溶媒量(%)} = \frac{\text{加熱処理前後のセルロースエステルフィルムの質量差(g)}}{\text{加熱処理前のセルロースエステルフィルム(g)}}$

フィルムが水分を含む場合は、更にセルロースエステルフィルムに含まれている水分量（g）を別の方法で求め、前記の加熱処理前後のセルロースエステルフィルムの質量差（g）から水分の質量（g）を差し引いて求めた値により、残留有機溶媒含有量（%）を求めることが出来る。

【0078】溶液流延法で作製されたセルロースエステルフィルムの残留有機溶媒量（%）を0.1質量%以下とすることは困難であり、そのためには長い乾燥工程が必要であるが、この方法によれば安いコストで極めて低い残留有機溶媒含有量のセルロースエステルフィルムを得ることが出来、偏光板保護フィルムとして優れた特性を持つセルロースエステルフィルムを得ることが可能である。

る。

【0079】本発明の光学フィルムはセルロースエステルの他に所望により可塑剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑り剤及びマット剤等を含有させててもよい。

【0080】可塑剤としては例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリナフチルホスフェート、トリキシリルオスフェート、トリスオルトーピフェニルホスフェート等のリン酸エステル系の可塑剤、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等のフタル酸エステル系の可塑剤、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のグリコール酸エステル系の可塑剤などが挙げられる。中でも、フタル酸エステル系やグリコール酸エステル系の可塑剤は、セルロースエステルの加水分解を引き起こし難いことから好ましい。又、凝固点が20℃以下の可塑剤が含まれることが好ましい。このような可塑剤としては、例えばトリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレートなどが挙げられる。

【0081】又、特に可塑剤の中でも不揮発性を有するものが好ましく使用される。不揮発性可塑剤とは、200℃における蒸気圧が10mmHg以下の化合物であり、極めて低い蒸気圧を有し、かつ低い揮発度を有する性質のものである。好ましくは5mmHg以下、更に好ましくは1mmHg以下である。具体的には特表平6-501040号に記載されている不揮発性磷酸エステルが挙げられ、例えばアリレンビス（ジアリールホスフェート）エステルが好ましい。

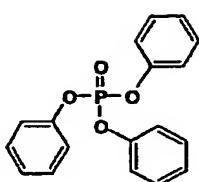
【0082】以下に本発明において好ましい可塑剤の具体例を示す。

【0083】

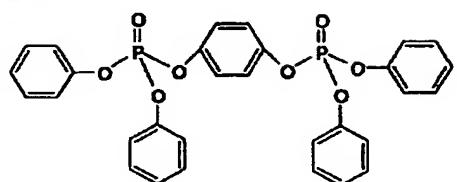
【化1】

可塑剤例示化合物

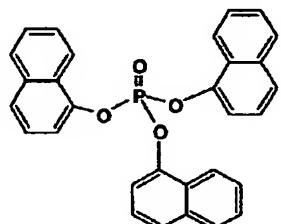
可塑剤1



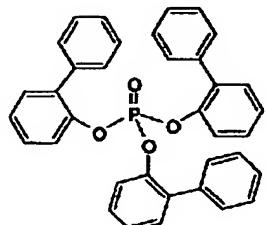
可塑剤2



可塑剤3



可塑剤4



【0084】以上の可塑剤の含有量は寸法安定性の観点から、セルロースエステルに対して0.1～30質量%が好ましく、特に0.5～15質量%が好ましい。

【0085】尚、セルロースエステルフィルムの柔軟性を向上させ、フィルムの加工性（スリット加工或いは打抜加工であり、これらの加工性が悪いと、切断面が鋸状になり、切り屑が発生する。そして、これらの屑がフィルムに付着すると、液晶表示性能が悪くなる）が良くなることから、凝固点が20℃以下、特に14℃以下の可塑剤が多い方が好ましい。

【0086】紫外線吸収剤としては、液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。例えば「高分子添加剤の最新技術」100頁(1987)シーエム・シーコーポレーションのベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、アクリレート系、サリシレート系、オキザニド系、アクリレート系、サリシレート系、オキザニド系。

系、ヒンダートアミン系、ニッケル系などが挙げられる。好ましくはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系である。

【0087】以下に紫外線吸収剤の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

UV-1: 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-2: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-3: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール
UV-4: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-5: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3", 4", 5", 6"-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-6: 2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)

UV-7: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-8: 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール(TINUVIN 171:Ciba製)

UV-9: オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物(TINUVIN 109:Ciba製)

又、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることができ、特に特開平6-148430号記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

【0088】本発明においては、紫外線吸収剤は0.1～20質量%添加することが好ましく、更に0.5～10質量%添加することが好ましく、更に1～5質量%添加することが好ましい。

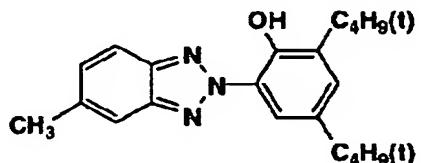
【0089】以下に本発明において好ましい紫外線吸収剤の具体例を例示する。

【0090】

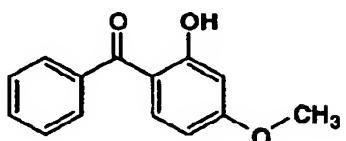
【化2】

17
紫外線吸収剤例示化合物

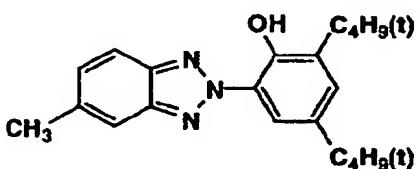
紫外線吸収剤1



紫外線吸収剤2



紫外線吸収剤3



【0091】これらは2種以上を併用したほうが好ましい効果があることが多いので、製造条件、使用条件等により適宜最適な組み合わせを探索するのが好ましい。使用量は、セルロースエステルに対して、0.01～10質量%の範囲であり、好ましくは着色の点から0.1～5質量%である。紫外線吸収剤は熱安定性の高いものが好ましい。

【0092】本発明におけるセルロースエステルには、滑り性を付与するためにマット剤等の微粒子を添加することができる。微粒子としては、無機化合物の微粒子又は有機化合物の微粒子が挙げられる。

【0093】無機化合物としては、珪素を含む化合物、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウム等が

好ましく、更に好ましくは、ケイ素を含む無機化合物や酸化ジルコニウムであり、二酸化珪素が特に好ましく用いられる。

【0094】二酸化珪素の微粒子としては、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600(以上日本アエロジル(株)製)等の市販品が使用できる。

10 【0095】酸化ジルコニウムの微粒子としては、例えば、アエロジルR976及びR811(以上日本アエロジル(株)製)等の市販品が使用できる。

【0096】有機化合物としては、例えばシリコーン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂等のポリマーが好ましく、中でもシリコーン樹脂が好ましく用いられる。

【0097】上記のシリコーン樹脂の中でも、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えばトスパー103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240(以上、東芝シリコーン(株)製)等の商品名を有する市販品が使用できる。

20 【0098】本発明に係る微粒子の1次平均粒子径としては、ヘイズを低く抑えるという観点から20nm以下が好ましく、更に好ましくは16～5nmであり、特に好ましくは12～5nmである。

【0099】本発明に係る微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡(倍率50万～200万倍)で粒子の観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもって1次平均粒子径とした。

30 【0100】これら微粒子の添加方法は常法によって混練するなどにより行うことができるが、特に好ましくは予め溶媒に分散した微粒子とセルロースエステル及び/又は可塑剤及び/又は紫外線吸収剤を混合分散させた後、溶媒を揮発させた固体物とし、これをセルロースエステル溶融物の製造過程で用いることが均一な溶融物が得られる点で等に好ましい。

【0101】上記の光学フィルムは、例えば米国特許第2,492,978号、同第2,739,070号、同第2,739,069号、同第2,492,977号、同第2,336,310号、同第2,367,603号、同第2,607,704号、英國特許第64,071号、同第735,892号、特公昭45-9074号、同49-4554号、同49-5614号、同60-27562号、同61-39890号、同62-4208号に記載の方法を参照して製膜できる。

【0102】又、上記の光学フィルム製造に際し、延伸の前及び/又は後で帯電防止層、ハードコート層、反射防止層、易滑性層、接着層、防眩層、バリアー層等の機能性層を塗設してもよい。この際、コロナ放電処理、プラズマ処理、薬液処理等の各種表面処理を必要に応じて施すことができる。

50 【0103】カットされたフィルム両端のクリップ把持

部分は、粉碎処理された後、或いは必要に応じて造粒処理や解重合・再重合等の処理を行った後、同じ品種のフィルム用原料として又は異なる品種のフィルム用原料として再利用してもよい。又、前述の可塑剤、紫外線吸収剤、マット剤等の添加物濃度が異なるセルロースエステルを含む組成物を共押し出しして、積層構造のセルロースエステルフィルムを作製することもできる。例えば、スキン層／コア層／スキン層といった構成のセルロースエステルフィルムを作ることが出来る。例えば、マット剤は、スキン層に多く、又はスキン層のみに入れることができると、可塑剤、紫外線吸収剤はスキン層よりもコア層に多くいれることができ、コア層のみにいれてもよい。又、コア層とスキン層で可塑剤、紫外線吸収剤の種類を変更することもでき、例えば、スキン層に低揮発性の可塑剤及び／又は紫外線吸収剤を含ませ、コア層に可塑性に優れた可塑剤、或いは紫外線吸収性に優れた紫外線吸収剤を添加することもできる。スキン層とコア層のT_gが異なっていても良く、スキン層のT_gよりコア層のT_gが低いことが好ましい。又、溶融流延時のセルロースエステルを含む溶融物の粘度もスキン層とコア層で異なっていても良く、スキン層の粘度>コア層の粘度でも、コア層の粘度≥スキン層の粘度でもよい。

【0104】本発明において、上記のようにして製膜されたセルロースエステルフィルムを105℃、5時間という条件下での縦及び横の寸法収縮率が±0.1%以下であることが好ましい。又セルロースエステルフィルムの80μm換算でのヘイズが0.6%以下であることが好ましく、特にそのヘイズ値が0.5%以下のものが好ましく、更に好ましくは0.1%以下である。尚、ヘイズ値の下限は特に限定されるものでは無い。又、本発明の光学フィルムの引き裂き強度は10g以上であることが好ましく12g以上であることがより好ましく、15g以上であることが更に好ましく、18g以上であることが更に好ましく、20g以上であることが更に好ましく、22g以上であることが更に好ましい。又セルロースエステルフィルムの引っ張り強度が50N/mm²以上であることが好ましく、又弾性率が3kN/mm²以上であることが好ましい。又セルロースエステルフィルムの動摩擦係数が0.40以下であることが好ましく、更に好ましくは0.35以下である。

【0105】本発明の光学フィルムは寸度安定性に優れ、80℃、90%RHにおける寸法収縮率が±0.5%未満であり、更に好ましくは0.3%未満であり、更に好ましくは0.1%未満であり、更に好ましくは0.08%未満であり、更に好ましくは0.06%未満であり、更に好ましくは0.04%未満である。

【0106】本発明の光学フィルム、或いは偏光板保護フィルムとして使用して偏光板には帯電防止加工、クリアハードコート加工、防眩加工、反射防止加工、易接着加工等を施すことが出来る。或いは配向膜を形成して液

晶層を設け、光学補償機能を付与することもできる。

【0107】帯電防止加工とは、樹脂フィルムの取扱の際に、この樹脂フィルムが帯電するのを防ぐ機能を付与するものであり、具体的には、イオン導電性物質や導電性微粒子を含有する層を設けることによって行う。ここでイオン導電性物質とは電気伝導性を示し、電気を運ぶ担体であるイオンを含有する物質のことであるが、例としてはイオン性高分子化合物を挙げることができる。

【0108】イオン性高分子化合物としては、特公昭49-23828号、同49-23827号、同47-28937号に見られるようなアニオニン性高分子化合物；特公昭55-734号、特開昭50-54672号、特公昭59-14735号、同57-18175号、同57-18176号、同57-56059号などに見られるような、主鎖中に解離基を持つアイオネン型ポリマー；特公昭53-13223号、同57-15376号、同53-45231号、同55-145783号、同55-65950号、同55-67746号、同57-11342号、同57-19735号、同58-56858号、特開昭61-27853号、同62-9346号に見られるような、側鎖中にカチオン性解離基を持つカチオン性ペンダント型ポリマー；等を挙げができる。

【0109】これらのうち、好ましいのは導電性物質が微粒子状をしており、上記樹脂中にこれらを微分散し添加したものであって、これらに用いられる好ましい導電性物質として、金属酸化物やこれらの複合酸化物からなる導電性微粒子及び特開平9-203810号に記載されているようなアイオネン導電性ポリマー或いは分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオン導電性ポリマー粒子などを含有することが望ましい。好ましい粒径としては5nm～10μmの範囲であり、更に好ましい範囲は用いられる微粒子の種類に依存する。

【0110】導電性微粒子である金属酸化物の例としては、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅等、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特にZnO、TiO₂及びSnO₂が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはAl、In等の添加、TiO₂に対してはNb、Ta等の添加、又SnO₂に対しては、Sb、Nb、ハロゲン元素等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は0.01～2.5mol%の範囲が好ましいが、0.1～1.5mol%の範囲が特に好ましい。

【0111】又、これらの導電性を有するこれら金属酸化物粉体の体積抵抗率は10⁷Ωcm以下、特に10⁵Ωcm以下であって、1次粒子径が100Å以上0.2μm以下で、高次構造の長径が30nm以上6μm以下である特定の構造を有する粉体を導電層に体積分率で0.01%以上20%以下含んでいることが好ましい。

【0112】又、分散性粒状ポリマーとしての架橋型カチオン性導電性ポリマーの特徴は、粒子内のカチオン成分を高濃度、高密度に持たせることができるために、優れた導電性を有しているばかりでなく、低相対湿度下においても導電性の劣化は見られず、粒子同志も分散状態ではよく分散されているにもかかわらず、塗布後造膜過程において粒子同志の接着性もよいため膜強度も強く、又他の物質例えは支持体にも優れた接着性を有し、耐薬品性に優れている。

【0113】帯電防止層に用いられるこれら架橋型のカチオン性導電性ポリマーである分散性粒状ポリマーは一般に約10nm～0.3μmの粒子サイズ範囲にあり、好ましくは50nm～0.15μmの範囲の粒子サイズが用いられる。ここで用いる“分散性粒状性ポリマー”とは、視覚的観察によって透明又はわずかに濁った溶液に見えるが、電子顕微鏡の下では粒状分散物として見えるポリマーである。下層塗布組成物に上層の膜厚に相当する粒子径よりも大きなゴミ（異物）が実質的に含まれない塗布組成物を用いることによって、上層の異物故障を防止することができる。

【0114】該微粒子と樹脂の比率は微粒子1質量部に対して、樹脂が0.5～4質量部が密着性の点で好ましく、特に紫外線照射後の密着性では微粒子1質量部に対して、樹脂が1～2質量部であることが好ましい。

【0115】ここで使用される樹脂は、例えばセルロースジアセテート、セルローストリニアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、又はセルロースナイトレート等のセルロース誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、又はコポリブチレン/テレ/イソフタレート等のポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、又はポリビニルベンザール等のポリビニルアルコール誘導体、ノルボルネン化合物を含有するノルボルネン系ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等のアクリル樹脂もしくはアクリル樹脂とその他樹脂との共重合体を用いることが出来るが特にこれらに限定されるものではない。この中でセルロース誘導体或いはアクリル樹脂が好ましく、更にアクリル樹脂が最も好ましく用いられる。

【0116】帯電防止層等の樹脂層に用いられる樹脂としては、重量平均分子量が40万を超えるガラス転移点が80～110℃である前述の熱可塑性樹脂が光学特性及び塗布層の面品質の点で好ましい。

【0117】ガラス転移点はJIS K7121に記載の方法にて求めることができる。ここで使用する樹脂は下層で使用している樹脂全体の60質量%以上、更に好ましくは80質量%以上であることが好ましく、必要に

応じて活性線硬化性樹脂或いは熱硬化樹脂を添加することができる。これらの樹脂はバインダーとして前述の適当な溶剤に溶解した状態で塗設される。

【0118】帯電防止層を塗設するための塗布組成物には、次の溶剤が好ましく用いられる。溶剤としては、炭化水素、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒（メチレンクロライド）を適宜混合して使用することができるが特にこれらに限定されるものではない。

【0119】これらの溶媒のうち、沸点が低い溶媒は蒸発によって空気中の水分を結露させやすく、調液工程、塗布工程にて塗布組成物中に水分を取り込みやすい。特に、降雨時には外部の湿度上昇の影響を受けやすく、湿度65%RH以上の環境ではその影響が顕著となる。特に調液工程で樹脂の溶解時間が長時間となり、塗布工程で塗布組成物が空気に暴露されている時間が長くなったり、塗布組成物と空気との接触面積が広い場合はその影響は大きくなる。

【0120】上記炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられ、アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサンノール等が挙げられ、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンノン等が挙げられ、エステル類としては、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、乳酸エチル、乳酸メチル等が挙げられ、グリコールエーテル（C1～C4）類としては、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はプロピレングリコールモノ（C1～C4）アルキルエーテルエステル類としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、その他の溶媒としてメチレンクロライド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。特にこれらに限定されるものではないが、これらを適宜混合した溶媒も好ましく用いられる。

【0121】本発明における塗布組成物を塗布する方法は、ドクターコート、エクストルージョンコート、スライドコート、ロールコート、グラビアコート、ワイヤーバーコート、リバースコート、カーテンコート、押し出しコート或いは米国特許第2,681,294号に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート方法等により0.1～10μmの乾燥膜厚となるように塗布す

ることが出来る。好ましくは通常0.1~1μmの乾燥膜厚となるように塗布される。

【0122】本発明の光学フィルムには、クリアハードコート層を設けることが出来る。クリアハードコート層としては活性線硬化性樹脂或いは熱硬化樹脂が好ましく用いられる。

【0123】活性線硬化性樹脂層とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化性樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、又は紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

【0124】紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151110号）。

【0125】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151112号）。

【0126】紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させたものを挙げることが出来る（例えば、特開平1-105738号）。この光反応開始剤としては、ベンゾイン誘導体、オキシムケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体等のうちから、1種もしくは2種以上を選択して使用することが出来る。

【0127】又、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることが出来る。これらの樹脂は通常公知の光増感剤と共に使用される。

【0128】又上記光反応開始剤も光増感剤としても使

用出来る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。又、エポキシアクリレート系の光反応剤の使用の際、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリー-*n*-ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。

【0129】塗布乾燥後に揮発する溶媒成分を除いた紫外線硬化性樹脂組成物に含まれる光反応開始剤、又は光増感剤は該組成物の2.5~6質量%であることが特に好ましい。2.5%未満では樹脂フィルムから溶出する可塑剤及び/又は紫外線吸収剤によって硬化阻害を受け、耐擦傷性が低下し、逆に6質量%を超えると相対的に紫外線硬化性樹脂成分が減るために耐擦傷性が低下したり、塗布性が悪化するなどのため塗膜の面品質を悪くすることがある。

【0130】樹脂モノマーとしては、例えば、不飽和二重結合が一つのモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、酢酸ビニル、ベンジルアクリレート、シクロヘキシリアクリレート、スチレン等の一般的なモノマーを挙げることが出来る。又不飽和二重結合を二つ以上持つモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、1,4-シクロヘキシリジメチルアジアクリレート、前出のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリルエステル等を挙げができる。

【0131】活性線硬化性樹脂層の塗布組成物の固形分濃度は10~95質量%であることが好ましく、塗布方法により適当な濃度が選ばれる。

【0132】活性線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であれば何れでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20~10000mJ/cm²程度あればよく、好ましくは50~2000mJ/cm²である。近紫外線領域から可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用出来る。

【0133】活性線硬化性樹脂層を塗設する際の溶媒として前述の樹脂層を塗設する溶媒、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒の中から適宜選択し、或いは混合されて利用できる。好ましくは、プロピレングリコールモノ(C1~C4)アルキルエーテル又はプロピレングリコールモノ(C1~C4)アルキルエーテルエステルを5質量%以上、更に好ましくは5~80質量%以

上含有する溶媒が用いられる。

【0134】紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布装置としては、グラビアコーナー、スピナーコーナー、ワイヤーバーコーナー、ロールコーナー、リバースコーナー、押出コーナー、エアードクターコーナー等公知の装置を用いることが出来る。塗布量はウェット膜厚で0.1～30μmが適当で、好ましくは、0.5～15μmである。塗布速度は好ましくは10～60m/m inで行われる。

【0135】紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥された後、紫外線を光源より照射するが、照射時間は0.5秒～5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率とから3秒～2分がより好ましい。

【0136】このような被膜層には滑り性を付与するために、無機或いは有機の微粒子を加えることもできる。例えば、無機微粒子としては酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等を挙げることができ、又有機微粒子としては、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコーン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、或いはポリフロロエチレン系樹脂粉末等を挙げることができ、紫外線硬化性樹脂組成物に加えることが出来る。これらの微粒子粉末の平均粒径としては、体積平均粒径0.005～0.1μmの粒子を樹脂組成物100質量部に対して0.1～5質量部配合することが望ましい。

【0137】又、同様な材質でより粒径の大きな0.1～10μmの粒子及び／又は前記の微粒子を添加して防眩層とすることもできる。0.5～20質量%の微粒子を添加することが好ましい。

【0138】前述したように、帯電防止層等の樹脂層の上にこれら活性線硬化性樹脂層を設けることもできる。帯電防止層或いはクリアハードコート層はそれぞれ単独でもしくは積層して設けることができる。具体的には、特願平11-291784号、特開平6-123806号、同9-113728号、同9-203810号等の帯電防止付き光学フィルム、偏光板保護フィルム、セルロースエステルフィルム等のどちらかの面に直接もしくは下引き層を介して設けることが出来るのである。

【0139】本発明の光学フィルムには、反射防止層を設けることもできる。反射防止層の構成としては、単層、多層等各種知られているが、多層のものとしては高屈折率層、低屈折率層を交互に積層した構造のものが一般的である。

【0140】構成の例としては、透明基材側から高屈折

10

率層／低屈折率層の2層の順のものや、屈折率の異なる3層を、中屈折率層（透明基材或いはハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）／高屈折率層／低屈折率層の順に積層されているもの等があり、更に多くの反射防止層を積層するものも提案されている。中でも、耐久性、光学特性、コストや生産性などから、ハードコート層を有する基材上に、高屈折率層／中屈折率層／低屈折率層の順に塗布することが好ましい構成である。

【0141】基材面に（中屈折層を設ける場合もある）高屈折率層、空気に向かって低屈折率層を順に積層し、高屈折率層及び低屈折率層の光学膜厚光の波長に対しある値に設定することにより光学干渉層を作り、反射防止積層体としたものが反射防止層としては特に好ましく、屈折率と膜厚は分光反射率の測定より計算して算出し得る。

【0142】屈折率の高低はそこに含まれる金属或いは化合物によってほぼ決まり、例えばTiは高く、Siは低く、Fを含有する化合物は更に低く、このような組み合わせによって屈折率が設定される。

【0143】透明基材上に多層の反射防止層を逐次積層して反射防止層を作製するには、反射防止層のうち少なくとも1層を、高屈折率層としてはチタン、ジルコニウム等の金属アルコキシド及びその加水分解物から選ばれる化合物、活性エネルギー線反応性化合物及び有機溶媒を含有する組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射して形成された高屈折率層と、この上に（中屈折層を設ける場合もある）、低屈折物質及び有機溶媒を含有する低屈折率層組成物を塗布し低屈折率塗膜とした後に、活性エネルギーを付与して低屈折率層を形成し反射防止層を形成する。

【0144】本発明における好ましい高屈折率層は、透明基材上の多層ある反射防止層のうち少なくとも1層を、活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド及びその加水分解物から選ばれる少なくとも一つ、後述する一般式（II）で表される活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物、又、好ましくは該一般式（II）の化合物を除く活性エネルギー線反応性化合物を含有しており、高屈折率組成物を該透明基材上に塗設後、塗膜に活性エネルギー線を照射して任意の屈折率の高屈折率層を形成するものである。

【0145】高屈折率層に使用される金属アルコキシド及びその部分加水分解物から選ばれる少なくとも一つの化合物、及び後述する一般式（II）の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物の何れの金属は同様なものであり、金属としてはAl、Si、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Y、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Sb、Sr、La、Ta、Tl、W、Ce及びNdを挙げることが出来る。後述する一般式（II）の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物の何れの金属化

20

30

40

50

合物は、特に紫外線照射により、これらを含有する層の屈折率を変化させるのに役立つ。好ましい金属としては、Al、Si、Ti、V、Zn、Y、Zr、In、Sn、Sr、Ta、Tl、W及びCeであり、特に屈折率を変化させ易い好ましい金属としてはTi、Zr、Tl、In (In-Sn錯体として)、Sr (Sr-TiO₂錯体として)である。Tiの場合、光に反応することは知られているが、Ti化合物を含む層の屈折率を光により変化させることについては知られていない。

【0146】屈折率を変化させるのに必要な活性エネルギー線量、特に紫外線照射量は、後述の紫外線反応性化合物を反応硬化させる照射量と同程度でよい。又、活性エネルギーとしてプラズマ照射、熱処理等によても可能である。

【0147】活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドとしては、炭素原子数1～10のものがよいが、好ましくは炭素原子数1～4である。又金属アルコキシドの加水分解物はアルコキシド基が加水分解を受けて—金属原子—酸素原子—金属原子—のように反応し、架橋構造を作り、硬化した層を形成する。

【0148】活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドの例として；Alのアルコキシドとしては、Al(O-CH₃)₃、Al(OC₂H₅)₃、Al(O-i-C₃H₇)₃、Al(O-n-C₄H₉)₃；Siの例としては、Si(OCH₃)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(O-i-C₃H₇)₄、Si(O-t-C₄H₉)₄；Tiの例としては、Ti(OCH₃)₄、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(O-n-C₃H₇)₄、Ti(O-i-C₃H₇)₄、Ti(O-n-C₄H₉)₄、Ti(O-n-C₃H₇)₄の2～10量体、Ti(O-i-C₃H₇)₄の2～10量体、Ti(O-n-C₄H₉)₄の2～10量体、Vの例としては、VO(OC₂H₅)₃；Znの例としては、Zn(OC₂H₅)₂；Yの例としてはY(OC₄H₉)₃；Zrの例としては、Zr(OCH₃)₄、Zr(OC₂H₅)₄、Zr(O-n-C₃H₇)₄、Zr(O-i-C₃H₇)₄、Zr(O-n-C₄H₉)₄の2～10量体；Inの例としては、In(O-n-C₄H₉)₃；Snの例としては、Sn(O-n-C₄H₉)₄、Taの例としてはTa(OCH₃)₅、Ta(O-n-C₃H₇)₅、Ta(O-i-C₃H₇)₅、Ta(O-n-C₄H₉)₅；Wの例としては、W(OC₂H₅)₆；Ceの例としては、Ce(OC₃H₇)₃等が挙げられる。これらを単独で又は2種以上組み合わせて用いることが出来る。中でも、Ti(O-n-C₃H₇)₄、Ti(O-i-C₃H₇)₄、Ti(O-n-C₄H₉)₄、Ti(O-n-C₃H₇)₄の2～10量体、Ti(O-n-C₄H₉)₄の2～10量体；Zr(O-i-C₃H₇)₄、Zr(O-n-C₄H₉)₄；Si(OC₂H₅)₄、Si(O-i-C₃H₇)₄が特に好ましい。

【0149】上記金属アルコキシドを加水分解（部分又は完全加水分解）させて使用してもよく、酸性触媒又は塩基性触媒の存在下に例えば上記の金属アルコキシドを有機溶媒中で加水分解することによって得られる。この酸性触媒としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシュウ酸、酢酸等の有機酸がよく、又塩基性触媒としては、例えばアンモニア等が挙げられる。

【0150】上記金属アルコキシド化合物を含む層は、金属アルコキシド自身が自己縮合して架橋し網状結合するものである。その反応を促進するために触媒や硬化剤を使用することが出来、それらには金属キレート化合物、有機カルボン酸塩等の有機金属化合物や、アミノ基を有する有機ケイ素化合物、光酸発生剤等がある。これらの触媒又は硬化剤の中で特に好ましいのは、アルミニキレート化合物と光による酸発生剤（光酸発生剤）であり、アルミニキレート化合物の例としてはエチルアセトアセテートアルミニウムジソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネットビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネット等であり、他の光酸発生剤の例としてはベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートやその他のホスホニウム塩やトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートの塩等を挙げることが出来る。

【0151】使用する活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド及び／又はその加水分解物を含む塗布組成物には、塗布液の保存安定化のためにβ-ジケトンと反応させてキレート化合物を添加することにより安定な塗布組成物とすることが出来る。このβ-ジケトンの具体例として、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセチルアセトン等を挙げることが出来るが、特に安定性の面から好ましいのは、アセト酢酸エチルである。β-ジケトンは、上記金属アルコキシド又はその加水分解物に対してモル比として0.5～2の範囲で用いられるが、より好ましい範囲は0.8～1.2である。

【0152】高屈折率層に好ましく使用される、後述する一般式 (II) の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシドの化合物を除く、活性エネルギー線反応性化合物は、重合可能なビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロペニル基、エポキシ基等の重合性基を二つ以上有するもので、活性エネルギー線照射により架橋構造又は網目構造を形成するものが好ましい。これらの活性基のうちアクリロイル基、メタクリロイル基又はエポキシ基が重合速度、反応性の点から好ましく、多官能モノマー又はオリゴマーがより好ましい。

【0153】アクリル基又はメタクリル基を有する上記活性エネルギー線硬化性樹脂としては、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリ

リレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂等を挙げることが出来る。

【0154】紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151110号）。

【0155】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステル末端の水酸基やカルボキシル基に2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリジルアクリレート、アクリル酸のようなモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151112号）。

【0156】紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂は、エポキシ樹脂の末端の水酸基にアクリル酸、アクリル酸クロライド、グリジルアクリレートのようなモノマーを反応させて得られる。

【0157】紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂としては、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタエリスリトール等を挙げることが出来る。

【0158】上記活性エネルギー線反応性化合物を光重合或いは光架橋反応を開始させるには上記活性エネルギー線反応性化合物のみでも開始するが、重合の誘導期が長かったり重合開始が遅かったりするため、光増感剤や光開始剤を用いることが好ましく、それにより重合を早めることが出来る。これらの光増感剤や光開始剤は公知のものを使用し得る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルウラムモノサルファイド、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。

【0159】又、エポキシアクリレート基を有する活性エネルギー線反応性化合物の場合は、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。光反応を開始するにはこの活性エネルギー線反応性化合物に用いられる光反応開始剤又は光増感剤の量は紫外線反応性化合物の100

質量部に対して0.1~1.5質量部で十分であり、好ましくは1~1.0質量部である。この増感剤は近紫外線領域から可視光線領域に吸収極大のあるものが好ましい。

【0160】活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂も好ましく用いられる。活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ化合物（多価フェノールのポリグリシジルエーテル）、例えば、水素添加ビスフェノールA又はビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応物のグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、脂肪族エポキシ樹脂としては、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリジルエステル、グリジルアクリレートやグリジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどがあり、その代表例としては、エチレングリコールジグリジルエーテル、プロピレングリコールジグリジルエーテル、ジエチレングリコールジグリジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリジルエーテル、ノナプロピレングリコールジグリジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリジルエーテル、グリセリントリグリジルエーテル、ジグリセロールトリグリジルエーテル、ジグリセロールテトラグリジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリジルエーテル、ソルビトールのポリグリジルエーテル、脂環式エポキシ化合物、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3',4'-エポキシ)シクロヘキサン-メタージオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのジグリジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリグリジルエーテル、ポリグリジルアクリレート、ポリグリジルメタクリレート、グリジルアクリレート又はグリジルメタクリレートと他のモノマーとの共重合物、ポリ-2-グリジルオキシエチルアクリレート、ポリ-2-グリジルオキシエチル

メタクリレート、2-ゲリシジルオキシエチルアクリレート、2-ゲリシジルオキシエチルアクリレート又は2-ゲリシジルオキシエチルメタクリレートと他のモノマーとの共重合物、ビス-2, 2-ヒドロキシクロヘキシルプロパンジグリシジルエーテル等を挙げることが出来、単独又は2種以上組み合わせた付加重合物を挙げることが出来る。本発明はこれらの化合物に限定せず、これらから類推される化合物も含むものである。

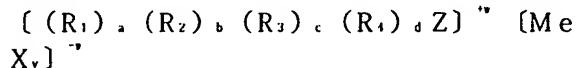
【0161】活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂は、エポキシ基を分子内に2つ以上有するもの以外に、モノエポキサイドも所望の性能に応じて配合して使用することが出来る。

【0162】活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂はラジカル重合によるのではなく、カチオン重合により重合、架橋構造又は網目構造を形成する。ラジカル重合と異なり反応系中の酸素に影響を受けないため好ましい活性エネルギー線反応性樹脂である。

【0163】エチルスルホン酸銀、ポリ硼素酸銀等も好ましく用いることが出来る。有用な活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂は、活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出する化合物を光重合開始剤又は光増感剤により重合する。照射によりカチオン重合させるルイス酸を放出するオニウム塩での複塩の一群が特に好ましい。

【0164】かかる代表的なものは下記一般式(I)で表される化合物である。

一般式(I)



式中、カチオンはオニウムであり、ZはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、ハロゲン(例えはI、Br、Cl)、又はN=N(ジアゾ)であり、R₁、R₂、R₃、R₄は同一であっても異なっていてもよい有機の基である。a、b、c、dはそれぞれ0~3の整数であって、a+b+c+dはZの価数に等しい。Meはハロゲン化錯体の中心原子である金属又は半金属(metallocloid)であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xはハロゲンであり、wはハロゲン化錯体イオンの正味の電荷であり、vはハロゲン化錯体イオン中のハロゲン原子の数である。vから中心原子Meの価数を減じたものがwとなる。

【0165】上記一般式(I)で表される化合物の陰イオン[MeX_v]^{w-}の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF₄⁻)、テトラフルオロホスフェート(PF₆⁻)、テトラフルオロアンチモネート(SbF₆⁻)、テトラフルオロアルセネート(AsF₆⁻)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl₆⁻)等を挙げることが出来る。更に陰イオン[MeX_v]^{w-}には(OH⁻)の陰イオンも用いることが出来る。又、その他の陰イオンとして

は過塩素酸イオン(ClO₄⁻)、トリフルオロメチル硫酸イオン(CF₃SO₃⁻)、フルオロスルホン酸イオン(FSO₃⁻)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼン酸陰イオン等を挙げることが出来る。

【0166】このようなオニウム塩の中でも特に芳香族オニウム塩をカチオン重合開始剤として使用するのが特に有効であり、中でも特開昭50-151996号、同50-158680号等に記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号、同52-30899号、

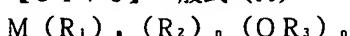
10 同59-55420号、同55-125105号等に記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号、同56-149402号、同57-192429号等に記載のオキソスルホニウム塩、特公昭49-17040号等に記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4,139,655号等に記載のチオピリリウム塩等が好ましい。又、アルミニウム錯体や光分解性ケイ素化合物系重合開始剤等を挙げることが出来る。上記カチオン重合開始剤と、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントンなどの光増感剤を併用することが出来る。

【0167】活性エネルギー線硬化樹脂組成物において、重合開始剤は、一般的には活性エネルギー線硬化性エポキシ樹脂(プレポリマー)100質量部に対して好ましくは0.1~1.5質量部、より好ましくは1~10質量部の範囲で添加される。又エポキシ樹脂を上記ウレタンアクリレート型樹脂、ポリエーテルアクリレート型樹脂等とも併用することも出来、この場合、活性エネルギー線ラジカル重合開始剤と活性エネルギー線カチオン重合開始剤を併用することが好ましい。

【0168】活性エネルギー線硬化樹脂含有層には、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂或いはゼラチンなどの親水性樹脂等のバインダーを上記活性エネルギー線硬化樹脂に混合して使用することが出来る。これら樹脂にはその分子中に極性基を持っていることが好ましく、極性基としては、-COOM、-OH、-NR₂、-NR₃X、-SO₃M、-OSO₃M、-PO₃M₂、-OP₂O₃M(ここで、Mは水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基を、Xはアミン塩を形成する酸を、Rは水素原子、アルキル基を表す)等を挙げることが出来る。

【0169】次に一般式(II)の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物について説明する。

【0170】一般式(II)



ここで、Oは酸素原子、R₁は活性エネルギー線反応性基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基を有する基を表し、R₂は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基を表し、R₃は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基又は水素原子を表し、m+n+p=qで、qは金属の原子価で、q-1≥m≥1、q-1≥p≥1、q-1≥n≥0

であり、m、n及びpは正の整数を表す。

【0171】一般式(II)の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物のR₁は活性エネルギー線反応性基で不飽和二重結合性の官能基を有しており、上記のうちアクリロイル基、メタクリロイル基又はエポキシ基が反応性の速さから好ましい。又反応する際、酸素の影響を受けないエポキシ基が特に好ましい。R₃Oのアルコキシ基は、前述の活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドと同様に加水分解を受けながら金属酸化物へと連鎖的に反応する。

【0172】この活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物は上記活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド化合物とともに加水分解を受けながら相互に反応し、金属酸化物マトリックスの中に組み込まれ、結合し架橋する。

【0173】前記活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物は上記活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド化合物とともに加水分解を受けながら相互に反応し、金属酸化物マトリックスの中に組み込まれ、結合し架橋する。

【0174】一方、活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物の活性エネルギー線反応性基とこれ以外の活性エネルギー線反応性化合物も、活性エネルギー線により重合し、相互に架橋結合を形成する。

【0175】これら両方の架橋結合が相乗効果となってこれらを含有する層は非常に高い硬度を持つようになる。これらの架橋構造は、無機酸化物と有機ポリマーが結合し合ったハイブリッドの状態になっていると考えられる。このようなハイブリッドの状態は金属酸化物と有機物が混在する状態とは異なり、一体化しているため硬度が高く、相分離が起きにくい。従って、均質な塗膜が出来やすく、硬度が不足したり、白濁したり、透過率が低下するなどの問題点を解決することが出来る。

【0176】活性エネルギー線反応性基は金属に直接結合していてもよく、酸素原子を介して結合していてもよく、又オキシアルキル基を介していてもよい。

【0177】この活性エネルギー線反応性の金属アルコキシドの具体的例として、ビニルトリメトキシチタン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)チタン、ジビニロキジメトキシチタン、グリシジルオキシエチルトリエトキシチタン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリ-n-プロピルチタン、γ-メタクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルチタン、ジ(γ-アクリロイルオキシ-n-プロピル)ジ-n-プロピルチタン、アクリロイルオキシジメトキシエチルチタン、ビニルトリメトキシジルコン、ジビニロキジメトキシジルコン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシジルコン、γ-アクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルジルコン、γ-メタクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルジルコン、ジ(γ-アクリロイルオキ

10 シー-n-プロピル)ジ-n-プロピルジルコン、アクリロイルオキシジメトキシエチルジルコン、ビニルジメトキシタリウム、ビニルジ(β-メトキシエトキシ)タリウム、ジビニロキシメトキシタリウム、アクリロイルオキシエチルジエトキシタリウム、γ-アクリロイルオキシ-n-プロピルジ-n-プロピルタリウム、γ-メタクリロイルオキシ-n-プロピルジ-n-プロピルタリウム、ジ(γ-アクリロイルオキシ-n-プロピル)-n-プロピルタリウム、アクリロイルオキシメトキシエチルタリウム、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、ジビニロキジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルシラン、γ-メタクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルシラン、ジ(γ-アクリロイルオキシ-n-プロピル)ジ-n-プロピルシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン等を挙げることが出来る。

【0178】高屈折率層に使用する前記一般式(II)の活性エネルギー線反応性基と、好ましく使用される該一般式(II)を除く活性エネルギー線反応性化合物の反応基に対する活性エネルギー線による光重合の挙動はほとんど変わりなく、前述の一般式(II)を除く活性エネルギー線化合物の光増感剤や光開始剤などは同様なものが用いられる。

【0179】活性エネルギー線は、紫外線、電子線、γ線等で、化合物を活性させるエネルギー源であれば制限なく使用出来るが、紫外線、電子線が好ましく、特に取り扱いが簡便で高エネルギーが容易に得られるという点で紫外線が好ましい。紫外線反応性化合物を光重合させる紫外線の光源としては、紫外線を発生する光源であれば何れでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。又、ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザ、エキシマランプ又はシンクロトロン放射光等も用いることができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は50mJ/m²以上、好ましくは100mJ/cm²以上、更に400mJ/cm²以上が好ましい。紫外線は多層の反射防止層を1層ずつ照射してもよいし、積層後照射してもよい。生産性の点から、多層を積層後、紫外線を照射することが好ましい。又この際には酸素濃度が0.5%以下の条件で行うのが効率的であり、硬化速度の点で好ましい。

【0180】又、電子線も同様に使用出来る。電子線としては、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50

～1000 keV、好ましくは100～300 keVのエネルギーを有する電子線を挙げることが出来る。

【0181】本発明の光学フィルムには、プラズマ処理も行うことができる。プラズマ処理を連続的に行うものが好ましく、これらの装置の例としては例えば、特願平11-143206号に記載のものが挙げられる。プラズマ処理の時間等は条件により異なるので一概にはいえないが、プラズマ処理の条件にはプラズマ処理ガス条件(ガス種、ガス濃度、ガス封入条件、圧力等)、電界強度、放電条件等がある。これらは適宜コントロールすることができる。

【0182】一般的に処理用ガスとしては、水素、酸素、窒素、二酸化炭素、フッ素含有化合物ガス等の反応性ガスが効果的である。

【0183】又プラズマ発生法では、真空プラズマ放電処理に於いては、その雰囲気を $6.6 \sim 2.7 \times 10^3$ Paの範囲に保つように、上記反応ガスを導入する必要がある。処理速度を増加させる為には、対向電極になるべく高圧側で高出力条件を採用するのが好ましいが、電界強度を上げ過ぎると基材にダメージを与えることになる場合がある。

【0184】大気圧近傍でプラズマ放電を行う場合には、ヘリウムやアルゴン等の不活性ガスが必要であり、上記反応ガスとの割合も60%以上と不活性ガスの割合を多くしないと電極間に安定な放電が発生しない。ここでも反応ガスの割合となるべく多くし、高出力条件を採用するのが処理速度を増加させる為には好ましいが同様に電界強度を上げ過ぎると基材にダメージを与えることになる。

【0185】しかし上記大気圧近傍でも対向電極間にパルス化された電界を印加しプラズマを発生させる場合には、上記不活性ガスは必ずしも必要なく、反応ガス濃度を増加させることができる。これにより反応速度は大きく増加させることができることになる。

【0186】パルス電圧波形は特に限定されず、例えば特開平10-130851号の図1(a)～(d)に記載されたパルス波形であってもよい。しかしながら、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。特に、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が40 ns～100 μsであることが好ましい。40 ns未満では現実的でなく、100 μsを超えると放電状態がアークに移行しやすくなる。より好ましくは50 ns～5 μsである。尚、ここでいう「立ち上がり時間」とは電圧変化が連続して正である時間、「立ち下がり時間」とは電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。更に、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。このような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0187】パルス電界の周波数は、1 kHz～100

10

20

30

40

50

kHzであることが好ましい。1 kHz未満であると処理に時間がかかりすぎ、100 kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。又、一つのパルス電界が印加される時間は、1～1000 μsであることが好ましい。1 μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000 μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3～200 μsである。ここで「一つのパルス電界が印加される時間」とは、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、一つのパルスの連続するON時間を言う。

【0188】対向電極に印加する電圧の大きさは適宜決められるが、電極に印加した際に電界強度が1～100 kV/cmとなる範囲にすることが好ましい。1 kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、100 kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。又、大きい程処理速度は増加するが上げ過ぎると基材にダメージを与えるのは同様である。又、直流が重畠されたパルス電界を印加してもよい。

【0189】本発明においては、表面処理に供されるシート状基材は、対向電極間の空間を連続的に走行させるように処理容器内に導入され、排出される。上記シート状基材の導入及び排出は、公知の方法により行うことができる。

【0190】処理ガス導入時に処理室内の気圧が $6.6 \sim 2.7 \times 10^3$ Paの範囲に維持されていることが好ましい。

【0191】これらの方法に於いては、減圧下の処理室に導入する処理ガスとしては、窒素(N₂)ガス、水素(H₂)ガス、酸素(O₂)ガス、二酸化炭素(CO₂)ガス、アンモニア(NH₃)ガス、フッ素含有化合物ガス、水蒸気の他、アルゴン等の不活性ガスなどを用いることができる。

【0192】最表層としての低屈折率層には該層の屈折率を低下させる為に下記のフッ素原子或いは珪素原子を含有する低屈折率物質が含有されている。

【0193】低屈折率物質としては、フッ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及びSiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物が挙げられ、特に特開平7-126552号、同7-188582号、同8-48935号、同8-100136号、同9-220791号、同9-272169号等に記載されている化合物が好ましく用いられる。

【0194】本発明に好ましく使用し得るフッ素含有樹脂としては、フッ素含有不飽和エチレン性単量体成分を主として含有する重合物及びフッ素含有エポキシ化合物を挙げることが出来る。

【0195】フッ素含有不飽和エチレン性単量体としては、含フッ素アルケン、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、含フッ素ビニルエステ

ル、含フッ素ビニルエーテル等を挙げることが出来、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ヘプタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロエチレン、3-ブロモ-3, 3-ジフルオロエチレン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロー-1-ヘキセン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ト リデカフルオロー-1-オクテン、4-エトキシ-1, 1, 1-トリフルオロー-3-ブテン-2-オン、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、テトラフルオロー-3-(ヘプタフルオロプロポキシ)プロピルアクリレート、テトラフルオロー-3-(ペンタフルオロエトキシ)プロピルアクリレート、テトラフルオロー-3-トリフルオロメトキシプロピルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、ノナフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ペンタフルオロピロピルアクリレート、2-ヘプタフルオロブロキシエチルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブロキシアクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、2-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エチルアクリレート、トリフルオロイソプロピルメタクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロー-1-メチル)エチルメタクリレート、2-トリフルオロエトキシエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルアクリレート、3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ノナフルオロペンチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 5, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5,

5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルアクリレート(以上のアクリレートはメタクリレート或いは α -フルオロアクリレートであってよい)、ビニルトリフルオロアセテート、ビニル-2, 2, 2-トリフルオロプロピオネート、ビニル-3, 3, 2, 2-ヘプタブチレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、1-(トリフルオロメチル)エテニルアセテート、アリルトリフルオロアセテート、アリル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、アリル-1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルエーテル、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、イソプロピル-2, 2, 2-トリフルオロエチルフマレート、イソプロピル-2, 2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 5, 5-ノナフルオロプロピルペンチルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルフマレート、イソプロピル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルフマレート、イソプロピル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルフマレート、イソプロピル-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルフマレート、イソプロピル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルフマレート、イソプロピル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘプタフルオロオクチルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンチルフルオロプロピルヘマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘプタジュルオロブチルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルフマレート

ート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチルフマレート、tert-ブチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシルフマレート、tert-ブチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルフマレート、tert-ブチル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルフマレート、tert-ブチル-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルフマレート、tert-ブチル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンチルフルオロプロピルフマレート、tert-ブチル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘプタフルオロブチルフマレート等の含フッ素不飽和エチレン性単量体を挙げることが出来るが、これらに限定されない。又、共重合相手の単量体はフッ素を含有しても、含有していないとも何れでもよい。

【0196】上記フッ素含有単量体と共に重合し得る単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、酢酸ビニル、ビニルエチルエーテル、ビニルエチルケトン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチル- α -フルオロアクリレート、エチル- α -フルオロアクリレート、プロピル- α -フルオロアクリレート、ブチル- α -フルオロアクリレート、シクロヘキシル- α -フルオロアクリレート、ヘキシル- α -フルオロアクリレート、ベンジル- α -フルオロアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、 α -フルオロアクリル酸、スチレン、スチレンスルホン酸等を共重合させてもよいが、これらに限定されない。

【0197】上記フッ素含有エチレン性不飽和単量体の単独の樹脂の屈折率は、ほぼ1.33~1.42の範囲にあり、又共重合し得るフッ素を含有しない単量体の単独樹脂リマーの屈折率は、1.44以上で、これらを任意の割合で共重合して目的の屈折率のフッ素含有樹脂として用いることが出来、又、本発明のフッ素含有樹脂とフッ素を含まない樹脂とを任意の割合で混合して目的の屈折率のものとして使用してもよいが、本発明の低屈折率物質のフッ素含有量は、50質量%以上であることが好ましく、ものによって異なるが、特に好ましくは60~90質量%である。フッ素含有重合体の場合は、フッ素含有率がこのような範囲にあると有機溶媒に対して良好な溶解性を有することで加工し易いばかりでなく、下の基体や層に対する接着性が優れ、高い透明性と低い屈折率の層を得ることが出来る。

- 【0198】使用する含フッ素のアルケン、アクリレート、ビニルエステル或いはビニルエーテル等を重合させる重合開始剤は、通常のラジカル重合開始剤を用いることが出来る。重合開始剤の具体的な例として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスバレノニトリル等のアゾ系ラジカル重合開始剤、過酸化ベンゾイル、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド等の有機過酸化物系ラジカル重合開始剤、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機系ラジカル重合開始剤、過酸化水素-硫酸第1鉄アンモニウム、過硫酸アンモニウム-メタ亜硫酸ナトリウム等のレドックス系重合開始剤等の各種ラジカル重合開始剤等を挙げることが出来、これらを用いて溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合又は放射線重合等の公知のラジカル重合をすることが出来る。この際、反応温度は10~100℃、反応時間は1~100時間であることが好ましい。このようにして得られるフッ素含有樹脂の数平均分子量は1000~3000000であることが望ましい。
- 【0199】フッ素含有樹脂としてのフッ素含有エポキシ樹脂は、例えば下記のようなエポキシ化合物を常法で反応させることによって得ることが出来る。
- 【0200】フッ素含有エポキシ化合物としては、2-フルオロアルキル-1, 2-ジオールのジグリシジルエーテルとして例えば、4, 4, 4-トリフルオロー-1, 2-ブタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5-ペンタフルオロー-1, 2-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘキサフルオロー-1, 2-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ノナフルオロー-1, 2-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロー-1, 2-オクタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-トリデカフルオロー-1, 2-ノナンジオールジグリシジルエーテル、5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ヘプタデカフルオロー-1, 2-ウンデカンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ノナデカフルオロー-1, 2-ドデカジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13-エイコサフルオロー-1, 2-トリデカンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 13, 13-エイコサフルオロー-1, 2-トリアセタノールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13-トリコサフルオ

ロー-1, 2-テトラデカンジオールジグリシジルエーテル、5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ヘプタデカフルオロー-1, 2-テトラデカンジオールジグリシジルエーテル、4-トリフルオロメチル-5, 5, 5-トリフルオロ-1, 2-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、5-トリフルオロメチル-6, 6, 6-トリフルオロー-1, 2-オクタンジオールジグリシジルエーテル、6-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-オクチルフルオロー-1, 2-ノナンジオールジグリシジルエーテル、8-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ドデカフルオロー-1, 2-ノナンジオールジグリシジルエーテル、10-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘキサデカフルオロー-1, 2-ドデカンジオールジグリシジルエーテル、12-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 13-エイコサフルオロー-1, 2-テトラデカンジオールジグリシジルエーテル、3-ペルフルオロシクロペンチル-1, 2-プロパンジオールジグリシジルエーテル、3-ペルフルオロシクロヘキシル-1, 2-プロパンジオールジグリシジルエーテル、ペルフルオロシクロヘプチル-1, 2-プロパンジオールジグリシジルエーテル、ペルフルオロシクロオクチル-1, 2-プロパンジオールジグリシジルエーテル；含フッ素アルカン末端ジオールグリシジルエーテルとしては例えば、2, 2, 3, 3-テトラフルオロー-1, 4-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロー-1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。これらの他にフッ素を含有しないエポキシ化合物を屈折率があまり上がらない程度に少量使用してもよい。ここで使用するフッ素含有エポキシ化合物の構造には制限ないが、屈折率を高めるようなベンゼン核を有するエポキシ化合物や脂環式のエポキシ化合物の使用は少ない方がよい。

【0201】別の好ましい低屈折率物質は、シリケートオリゴマーから形成される化合物である。

【0202】シリケートオリゴマーから形成される化合物に使用するシリケートオリゴマーとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テラブロピオキシシラン等のテトラアルコキシシラン、テトラ-2, 2, 2-トリフルオロエトキシシラン、テトラ-2-フルオロエトキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3-テトラフルオロー-1-プロピオキシシラン、テトラ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー-2-プロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3-ペントフルオロー-1-プロピオキシシ

ラン、テトラ-1, 3-ジフルオロー-2-プロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロー-1-ブロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロー-1-ブロピオキシシラン、テトラシクロヘキシルオキシシラン又はテトラフェノキシシラン等を挙げることが出来、これらを加水分解することによりシリケートオリゴマーが得られる。

【0203】上記の如くテトラアルコキシシランに触媒、水を添加して得られる加水分解物に溶媒を配合し、次いで硬化触媒と水を添加する等の方法により硬化した加水分解物が得られる。かかる溶媒としては、メタノール、エタノールを1種又は2種使用するのが安価であること、及び得られる皮膜の特性が優れ硬度が良好であることから好ましい。イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、オクタノール等も用いることが出来るが、得られた皮膜の硬度が低くなる傾向にある。溶媒量は部分加水分解物100質量部に対して50～40質量部、好ましくは100～250質量部である。

【0204】硬化触媒としては、酸、アルカリ、有機金属、金属アルコキシド等を挙げることが出来るが、酸、特に酢酸、マレイン酸、シュウ酸、フマル酸等が好ましく用いられる。添加量は部分加水分解物100質量部に対して1～10質量部、好ましくは1～5質量部が多い。又、水添加量については部分加水分解物が理論上100%加水分解し得る量以上であればよく、100～300%相当量、好ましくは100～200%相当量を添加するのがよい。更に、本発明では、かかる熟成工程により、テトラアルコキシシランの加水分解、縮合による架橋が充分に進み、得られた皮膜の特性が優れたものとなる。熟成は、オリゴマー液を放置すればよく、放置する時間は、上述の架橋が所望の膜特性を得るのに充分な程度進行するのに必要な時間であり、具体的には用いる触媒の種類にもよるが、塩酸では室温で1時間以上、マレイン酸では数時間以上、特に好ましくは8時間～1週間程度で充分であり、通常3日前後である。熟成を要する時間は又周囲の温度にも影響を与え、極寒地では20℃付近まで加熱する手段をとった方がよいこともある。一般に高温では熟成が早く進むが100℃以上に加熱するとゲル化が起るので、せいぜい50～60℃までの加熱が適切である。又、これらのシリケートオリゴマーについては、上記の他に、例えばエポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、カルボキシル基等の官能基を有する有機化合物（モノマー、オリゴマー、ポリマー）等により変性した変性物であっても差し支えなく、単独又は上記シリケートオリゴマーと併用すること也可能である。

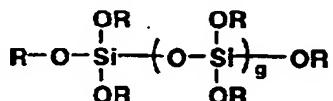
【0205】このようにして、下記一般式(III)で示されるシリケートオリゴマーが得られるが、シリケートオリゴマー中のS i O₂含有量は1～100%、好ましくは10～99%であることが望まれる。このようなS

i O₂含有量が1%未満では耐久性の向上が見られなくなり、本発明の効果を発揮しない。

【0206】

【化3】

一般式(III)



【0207】Rは水素又は炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のフッ素含有シクロアルキル基、又はフェニル基を表し、それぞれのRは同一の基でも異なった基であってもよい。gは1～20の整数である。

【0208】これらのシリケートオリゴマーからケイ素層を形成させる方法については特に制限されないが、例えばシリケートオリゴマーを光学フィルムの光学性能を阻害しない溶媒、例えばアルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール等）、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、メチルグリコールアセテート、メトキシブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチレンクロライド、トルエン、キシレン、ミネラムスピリット、クレゾール、キシレノール、フフラール等で、これらでシリケートオリゴマーを希釈し、バーコーター、ロールコーティング、グラビアコーティング、リバースコーティング、リップコーティング等、公知の装置により基材に塗設、加熱処理すればよい。

【0209】更に別の好ましい低屈折率物質は、SiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物であって、SiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物とを含むゾル液を用い、SiO₂ゲル膜として低屈折率層が形成されるものである。SiO₂ゾルは、ケイ素アルコキシドを塗布に適した有機溶媒に溶解し、一定量の水を添加して加水分解を行って調製される。SiO₂ゾルの形成に使用するケイ素アルコキシドの好ましい例を下記一般式(IV)に示す。

【0210】一般式(IV)

(R'), Si (OR''),

式中R'、R''は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、それ同一であっても異なっていてもよい。r+sは4であり、r及びsはそれぞれ整数である。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロピオキシシラン、テトラ-n-ブロピオキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-s-e c-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタイソプロピオキシシラン、テトラペンタ-n-ブロピオキシシラン、テトラペンタ-n-ブトキシシラン、テトラペンタ-s e c-ブトキシシラン、テトラペンタ-t-ブトキ

シシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロピオキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメキメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルプロピオキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0211】上記アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドを適当な溶媒中に溶解することによりSiO₂ゾルとすることが出来る。使用する溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、等のアルコール、ケトン、エステル類、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン、等の芳香族炭化水素、或いはこれらの混合物が挙げられる。アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドを、それらが100%加水分解及び縮合したとして生じるSiO₂換算で、濃度を0.1質量%以上、

好ましくは0.1～10質量%になるように上記溶媒中に溶解する。SiO₂ゾルの濃度が0.1質量%未満であると形成されるゾル膜が所望の特性が充分に発揮出来ず、一方、10質量%を超えると透明均質膜の形成が困難となる。又、本発明においては、以上の固形分以内であるならば、有機物や無機物バインダーを併用することも可能である。

【0212】この溶液に加水分解に必要な量以上の水を加え、15～35℃、好ましくは22～28℃の温度で、0.5～10時間、好ましくは2～5時間攪拌を行う。上記加水分解においては、触媒を用いることが好ましく、これらの触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸又は酢酸等の酸が好ましい。これらの酸を約0.001～40.0mol/l、好ましくは0.005～10.0mol/l程度の水溶液として加え、該水溶液中の水分を加水分解用の水分とすることが出来る。

【0213】本発明においては、上記SiO₂ゾルに有機反応性ケイ素化合物又はその部分加水分解物を添加して得られる化合物を低屈折率物質として用いるものであるが、SiO₂ゾルだけ塗布した場合には、非常に膜が弱く、ひび割れし易く、SiO₂皮膜を固定するものが必要である。本発明においては、反応性有機ケイ素化合物を併用することによって、SiO₂とも架橋によって結合され強い膜を形成し、得られたSiO₂ゾルは、無色透明な液体であり、ポットライフが約1ヶ月の安定な溶液である。SiO₂ゾルは基材に対して濡れ性がよく、塗布性に優れている。

【0214】反応性有機ケイ素化合物は、前記の反応性有機ケイ素化合物の他に、熱又は電離放射線によって反応架橋する複数の基（活性エネルギー線反応性基）、例えば重合性二重結合基、を有する分子量3000以下の

有機反応性化合物が好ましいものである。このような反応性有機ケイ素化合物は、片末端ビニル官能性ポリシラン、両末端ビニル官能性ポリシラン、片末端ビニル官能ポリシロキサン、両末端ビニル官能ポリシロキサン、或いはこれらの化合物を反応させたビニル官能性ポリシラン、又はビニル官能性ポリシロキサン等を挙げることが出来る。

【0215】その他、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、ジビニロキジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルシラン、γ-メタクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルシラン、ジ(γ-アクリロイルオキシ-n-プロピル)ジ-n-プロピルシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン等を挙げることが出来る。

【0216】以上の如き反応性有機ケイ素化合物は、前記SiO₂ゾル(固体分)100質量部当たり約0.1～50質量部の割合で使用することが出来ることが好ましい。

【0217】上記ゾル溶液には、各種の添加剤を添加する事が出来る。添加剤としては、製膜を促進する硬化剤が用いられ、これらの硬化剤としては、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム等の有機酸金属塩の酢酸、ギ酸等の有機酸溶液が挙げられる。該有機溶媒溶液の濃度は約0.01～0.1質量%程度であり、ゾル溶液に対する添加量は、ゾル溶液中に存在するSiO₂ 100質量部に対して上記有機酸塩として約0.1～1質量部程度の範囲が好ましい。

【0218】更に、最終的に得られるゲル膜は、反射防止フィルムの低屈折率層として使用するが、その屈折率の調整する必要がある場合もある。例えば、屈折率を下げるためにフッ素系有機ケイ素化合物、屈折率を高めるために有機ケイ素化合物、屈折率を更に高めるために硼素系有機化合物を添加することが出来る。具体的には、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テラブロキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、コルコート40(コルコート社製)、MS51(三菱化学社製)、スノーテックス(日産化学社製)、等の有機ケイ素化合物、ザフロンFC-110、220、250(東亜合成化学社製)、セクラルコートA-402B(セントラル硝子社製)、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等のフッ素系化合物、硼酸トリエチル、硼酸トリメチル、硼酸トリプロピル、硼酸トリブチル等の硼酸系化合物が挙げられる。これらの添加剤は、ゾルの調

製時に加えてもよいし、ゾルの形成後に加えてもよい。これらの添加剤を用いることによって、アルキルケイ素アルコキシド又はケイ素アルコキシドの加水分解時、或いはその後にシラノール基と反応して、更に均一に反応して更に均一で透明なゾル溶液が得られ、且つ形成されるゲル膜の屈折率をある程度の範囲で変化させることが出来る。

【0219】次に、上記フッ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及びSiO₂ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも一つの低屈折率物質を含有する低屈折率層(前記高屈折率層の上に設けられている)には前記高屈折率層のところで挙げられた活性エネルギー線反応性化合物が添加されていてもよい。そのうち好ましく用いられるのはエポキシ系活性エネルギー線反応性化合物である。

【0220】エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物は、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物で、前記と同様の活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始物質として放出することが可能な化合物である。

【0221】エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物としては、

(イ) ビスフェノールAのグリシジルエーテル(この化合物はエピクロルヒドリンとビスフェノールAとの反応により得られ、重合度の異なる混合物として得られる)；

(ロ) ビスフェノールA等のフェノール性OHを2個有する化合物に、エピクロルヒドリン、エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを反応させ末端にグリシジルエーテル基を有する化合物；

(ハ) 4,4'-メチレンビスフェノールのグリシジルエーテル；

(ニ) ノボラック樹脂或いはレゾール樹脂のフェノールフォルムアルdehyド樹脂のエポキシ化合物；

(ホ) 脂環式エポキシドを有する化合物、例えば、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)オキザレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ビメレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-1'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-1'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5',5'-スピロ-3",4"-エポキシ)シクロヘ

キサンーメタージオキサン；

(へ) 2 塩基酸のジグリシジルエーテル、例えば、ジグリシジルオキザレート、ジグリシジルアジペート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルフタレート；

(ト) グリコールのジグリシジルエーテル、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、コポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)ジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル；

(チ) ポリマー酸のグリシジルエステル、例えば、ポリアクリル酸ポリグリシジルエステル、ポリエステルジグリシジルエステル；

(リ) 多価アルコールのグリシジルエーテル、例えば、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシルエーテル、グルコーストリグリジルエーテル；

(ヌ) 2-フルオロアルキル-1, 2-ジオールのジグリシジルエーテルとしては、前記低屈折率物質のフッ素含有樹脂のフッ素含有エポキシ化合物に挙げた化合物例と同様のもの；

(ル) 含フッ素アルカン末端ジオールグリシジルエーテルとしては、上記低屈折率物質のフッ素含有樹脂のフッ素含有エポキシ化合物に挙げた化合物例と同様のものを挙げることが出来る。上記エポキシ化合物の分子量は、平均分子量として 2000 以下であり、好ましくは 1000 以下である。

【0222】エポキシ系活性エネルギー一線反応性化合物をカチオン重合させる光重合開始剤又は光増感剤は、活性エネルギー線照射によりカチオン重合開始物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましくは、照射によりカチオン重合開始能のあるルイス酸を放出するオニウム塩の一群の複塩である。これらについては、前記一般式(I)と同様であるので、ここでは省略する。

【0223】これらの活性エネルギー線反応性化合物は前記高屈折率層のところで述べられたようなものと同様の紫外線や、電子線等の活性エネルギー線、又はプラズマ処理、或いは熱エネルギーの付与により硬化されることも同様である。

【0224】以上のようにして反射防止層を形成する。本発明の光学フィルムは防眩層を設けることもできる。防眩層は表面に凹凸を有する構造をもたせることにより、防眩層表面又は防眩層内部において光を散乱させることにより防眩機能発現させる為、微粒子物質を層中に

含有した構成をとっている。

【0225】これらの層として好ましい構成は以下に示される様なものである。これは膜厚 0.5~5.0 μm であって、平均粒径 0.25~1.0 μm の 1 種以上の微粒子を含む層であり、平均粒径が当該膜厚の 1.1 から 2 倍の酸化珪素粒子と平均粒径 0.005~0.1 μm の酸化珪素微粒子を例えばジアセチルセルロースのようなバインダー中に含有する層であって、これによって防眩機能を発揮することができる。

10 【0226】この「粒子」としては、無機粒子及び有機粒子が挙げられる。本発明に使用することのできる無機粒子としては酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等が挙げられる。

【0227】有機粒子としては、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリルスチレン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、メラミン系樹脂、更にポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリフロロエチレン系樹脂等が使用できる。

【0228】これらのうちでも、本発明の目的の一つである防眩性を達成するには、シリカなどの酸化珪素が特に好ましく用いられる。ここで好ましく用いられる酸化珪素粒子は、合成非晶質シリカの中でも湿式法によって作られる超微粉含水珪酸が光沢度を下げる効果が大きく好ましい。湿式法とは珪酸ソーダと鉱酸及び塩類を水溶液中で反応させる方法で、例えば富士シリシア化学

20 (株) 製のサイリシアや日本シリカ(株) 製の Nipsi E などがある。

【0229】防眩層は、又バインダーとして活性線硬化性樹脂を用いるのが特に好ましく、塗布後活性線照射により前記酸化珪素粒子や酸化珪素微粒子含有活性線硬化性樹脂層を形成させる。偏光板表面の機械的強度を増すことができるという点においてはバインダーとして活性線硬化性樹脂を用いた防眩層とするのがより好ましい。

【0230】ここで用いることのできる活性線硬化性樹脂とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂をいう。

【0231】活性線硬化性樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的具体例として挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂であってもよい。紫外線硬化性樹脂の例としては紫外線硬化性ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化性アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化性アクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性メタクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性ポリエステルアクリレート系樹脂及び紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂などが挙げられる。

【0232】本発明に用いることのできる紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂としてはトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタエリスリトール等の光重合モノマーオリゴマーである。これらのポリオールアクリレート系樹脂は高架橋性で硬化性が大きい、硬度が大きい、硬化収縮が小さい、又低臭気性で低毒性であり安全性も比較的高いのが特徴である。

【0233】上記の紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂には、その効果を損なわない範囲で他の紫外線硬化性樹脂、例えば紫外線硬化性エポキシ系樹脂を含有して使用してもよい。アクリレート系樹脂は厚膜塗布した硬化塗膜は、硬化収縮によりカーリングが強くなり、取り扱い作業上支障をきたす場合がある。エポキシ系樹脂はアクリレート系樹脂と比べて一般に硬化収縮が小さく硬化塗膜のカーリングも小さい。ここで言う紫外線硬化性エポキシ系樹脂とはエポキシ基を分子内に2個以上含む化合物で、カチオン重合開始剤を含有し、紫外線を照射することにより架橋反応するエポキシ樹脂である。

【0234】用いることのできる電子線硬化性樹脂の例としては、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂などが挙げられる。

【0235】中でも、紫外線硬化性樹脂を用いることが好ましい。活性線硬化性樹脂の硬化は、電子線又は紫外線のような活性線照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000keV、好ましくは100～300keVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0236】膜厚は0.5～5.0μmであることが好ましい。又、このうち特に2.0～4.0μmの場合が好ましい。

【0237】これら、反射防止層又は防眩層とその基材の反対側に易接着層を有する光学フィルムの各構成層の硬化に用いられる活性輻射線の代わりに、活性エネルギーを与える手段としてプラズマ処理、熱などの方法も好ましい。プラズマ処理としては前述したような特願平1

1-143206号に記載の方法が好ましく用いることが出来る。

【0238】又、活性エネルギーを付与する熱処理としては、反射防止層又は防眩層の塗布乾燥後に熱処理することも有効である。70℃以上で30秒以上10分、より好ましくは30秒以上5分加熱することが好ましい。

【0239】これらの防眩層を設けることにより、可視光の透過率が低下しないことが望ましく、ヘイズ値が3%以上であることが好ましい。又、その時の透過率は550nmにおける透過率で90%以上であることが好ましい。

【0240】防眩層の表面層は、臨界表面張力が 20×10^{-6} N/cm以下であることが好ましい。臨界表面張力が 20×10^{-6} N/cmより大きい場合は、表面層に付着した汚れが取れにくくなる。含フッ素系のフッ素材料が汚れ防止の点において好ましい。

【0241】含フッ素材料としては、有機溶剤に溶解し、その取り扱いが容易であるフッ化ビニリデン系共重合体や、フルオロオレフィン/炭化水素オレフィン共重合体、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシアクリレート、含フッ素シリコーン、含フッ素アルコキシラン、更に、TEFRON AF1600(デュポン社製、n=1.30)、CYTOP(旭硝子(株)社製、n=1.34)、17FM(三菱レーション(株)社製、屈折率n=1.35)、LR201(日産化学工業(株)社製、n=1.38)等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせて使用することも可能である。

【0242】又、2-(パーフルオロデシル)エチルメタクリレート、2-(パーフロロ-7-メチルオクチル)エチルメタクリレート、3-(パーフロロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフロロ-9-メチルデシル)エチルメタクリレート、3-(パーフロロ-8-メチルデシル)2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-パーフロロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-9-メチルデシル)エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート、

3-パーフルオロデシル1,2-エポキシプロパン、3-(パーフロロ-9-メチルデシル)-1,2-エポキシプロパン等のエポキサイド、エポキシアクリレート等の放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、ブレポリマー等を挙げができる。これらは単独もしくは複数種類混合して使用することも可能である。

【0243】本発明の光学フィルムには、カール防止加工を施すことができる。カール防止加工とは、これを施した面を内側にして丸まろうとする機能を付与するものであるが、この加工を施すことによって、透明樹脂フィルムの片面に何らかの表面加工を施したり、両面に異な

る程度・種類の表面加工を施した際に、その面を内側にしてカールしようとするのを防止する働きをするものである。

【0244】カール防止層は基材の防眩層又は反射防止層を有する側と反対側に設ける態様或いは、例えば透明樹脂フィルムの片面に易接着層を塗設し、又逆面にカール防止加工を塗設するような態様が挙げられる。

【0245】カール防止加工の具体的方法としては、溶剤塗布によるもの、溶剤とセルローストリアセテートセルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネート等の透明樹脂層を塗設するもの等が挙げられる。溶剤による方法とは、具体的には偏光板用保護フィルムとして用いるセルロースエステルフィルムを溶解させる溶剤又は膨潤させる溶剤を含む組成物を塗布することによって行われる。これらのカールを防止する機能を有する層の塗布液は従ってケトン系、エステル系の有機溶剤を含有するものが好ましい。好ましいケトン系の有機溶媒の例としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、乳酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、エチル-*n*-ブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジエチルケトン、ジ-*n*-プロピルケトン、メチルシクロヘキサン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ヘキシリルケトン、メチル-*n*-ヘプチルケトン等、好ましいエステル系の有機溶剤の例としては酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。しかしながら、用いる溶剤としては溶解させる溶剤及び／又は膨潤させる溶剤の混合物の他、更に溶解させない溶剤を含む場合もあり、これらを透明樹脂フィルムのカール度合や樹脂の種類によって適宜の割合で混合した組成物及び塗布量を用いて行う。この他にも、クリアハード加工や帯電防止加工を施してもカール防止機能を発揮する。

【0246】本発明の光学フィルムにおいては、基材の防眩層又は反射防止層を有する側と反対側にカールを防止する機能を有する層を設けることが好ましい。

【0247】又、こうして製造された光学フィルムは23℃、60%RHにおけるカール度が-10以上+10以下であることが望ましい。

【0248】カール度の測定は、以下の方法で行われる。当該フィルム試料を80℃、90%RH環境下で48時間放置後、該フィルムを幅手方向50mm、長手方向2mmに切断する。更に、そのフィルム小片を23℃±2℃、55%RH環境下で24時間調湿し、曲率スケールを用いて該フィルムのカール値を測定する。

【0249】カール値は1/Rで表され、Rは曲率半径で単位はmを用いる。カール値については、フィルムの変形が少ないものが好ましく、変形方向は+方向でも-方向でもかまわない。即ち、カール値の絶対値が小さければ良く、具体的には、該フィルムのカール値の絶対値

が10より大きいと、該フィルムを用いて偏光板等を作製した場合、高温高湿下（例えば、80℃、90%RHで48時間放置する）での反り等の変形が大きくなり使用に耐えない。該フィルムのカール値が10以下であれば、該フィルムを用いて偏光板等を作製した場合、高温高湿下（例えば、80℃、90%RHで48時間放置する）でも反りなどの変形が小さく使用することができる。

【0250】これらのカール防止層その他の層の塗設に10もかかわらず、本発明の光学フィルムはヘイズ値が3%以上であり、かつ、550nmにおける透過率が90%以上であることが好ましい。

【0251】又、これらの最表面層は、易接着層の偏光子への貼合や、又、反射防止層面を保護層フィルム面に貼り付けたりして使用するため、ある程度の親水性を有している必要があり、特に易接着層の23℃、60%RHにおける水の接触角は50度以下であることが好ましい。

【0252】本発明の光学フィルムでは易接着層を塗設することもできる。易接着層とは、偏光板用保護フィルムとその隣接層、代表的には偏光膜とを接着し易くする機能を付与する層のことをいう。

【0253】本発明にて好ましく用いられる易接着層の例としては、-COOM（Mは水素原子又はカチオンを表す）基を有する高分子化合物を含有する層を含むものであり、更に好ましい態様はフィルム基材側に-COO基を有する高分子化合物を含有する層を設け、それに隣接させて偏光膜側に親水性高分子化合物を主たる成分として含む層を設けたものである。ここでいう-COO基を有する高分子化合物としては例えば-COO基を有するスチレン-マレイン酸共重合体や-COO基を有する酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸-無水マレイン酸共重合体などであり、特に-COO基を有する酢酸ビニル-マレイン酸共重合体を用いると好ましい。このような高分子化合物を単独で又は2種以上併用して用い、好ましい重量平均分子量としては500~500,000程度のものであると良い。-COOM基を有する高分子化合物の特に好ましい例は特開平6-094915号、同7-333436号記載のものが好ましく用いられる。

【0254】又親水性高分子化合物として好ましくは、親水性セルロース誘導体（例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシセルロース等）、ポリビニルアルコール誘導体（例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルベンザール等）、天然高分子化合物（例えば、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム等）、親水性ポリエステル誘導体（例えば、部分的にスルホン化されたポリエチレンテレフタレート等）、親水性ポリビニル誘導体

(例えば、ポリーニービニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルインダゾール、ポリビニルピラゾール等)が挙げられ、単独或いは2種以上併用して用いられる。

【0255】本発明の光学フィルムにはプロッキング防止加工も適用することができ、光学フィルムの取扱易さを付与するのに役立つ。

【0256】これらの易接着層には接着の際の密着性をよくし貼合後に欠陥が生じないようにするために粗面化するのが効果がある。又、本発明の光学フィルムにおいて反射防止層或いは防眩層の更に上に保護膜フィルムを貼りつける場合等には、最表層が粗面化されていることが好ましい。この為に、最表層には平均粒径が1.0μm以下の微粒子が添加されていることが好ましい。用いられる微粒子としては前記防眩層において挙げられた無機有機の微粒子が使用できる。このものの中より、1.0μm以下の粒子を選択して用いればよい。これらの微粒子としては、好ましくはシリカなどの酸化珪素、例えば富士シリシア化学(株)製のサイリシアや日本シリカ(株)製のNipsil-Eなどがある。

【0257】このように本発明の光学フィルムは必要に応じて、帯電防止層、クリアハードコート層、防眩層、反射防止層、易接着層、配向層、液晶層及び下引き層を塗設することが可能である。特にセルロースエステルフィルムはこれらの各種機能層の塗布性及び接着性に優れる。

【0258】又、本発明の光学フィルムは必要に応じて、コロナ放電処理或いはプラズマ放電処理によって、フィルム表面処理することもできる。

【0259】本発明の光学フィルムは特に偏光板保護フィルム用として有用である。偏光板保護フィルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られたセルロースエステルフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全鹼化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号、同6-118232号に記載されているような易接着加工を施してもよい。

【0260】保護フィルム処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

【0261】偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フィルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルム

を貼合して構成される。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。

【0262】液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、本発明の光学フィルムを適用した偏光板保護フィルムはどの部位に配置しても優れた表示性が得られる。特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムにはクリアハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該偏光板保護フィルムをこの部分に用いることが得に好ましい。

【0263】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、以下の「部」は「質量部」を表す。

【0264】実施例1

(セルロースエステルフィルムの製造) セルロースアセテート(イーストマンケミカル社製CA-398-3)を用いて80μmのフィルムを以下の表1記載の加工条件で溶融製膜法により製造し、セルロースエステルフィルム1を得た。

【0265】尚、熱安定剤としてエポキシ化タル油0.6質量%、パラ-tert-ブチルフェノール0.4質量%、ネオペンチルフェニルホスフィット0.07質量%、ストロンチウムナフトエート0.02質量%及び二酸化珪素部粒子(アエロジルR972V)0.05質量%を添加した。

【0266】又セルロースエステルの種類及び膜厚を以下の表1記載のように変更した他は同様にしてセルロースエステルフィルム2、3-1~4、4-1、4-2、及び5~7を得た。

【0267】又セルロースアセテート(CAP-482-0.5)を塩化メチレンを用いて溶解し、溶媒による溶液流延製膜法を採用して膜厚80μmのフィルムを製造し、セルロースエステルフィルム8、9(比較例)を得た。尚、セルロースエステルフィルム9は可塑剤としてエチルタリルエチルグリコレートを使用した。これらセルロースエステルフィルム1、2、3-1~4、4-1、4-2、及び5~9を試料1、2、3-1~4、4-1、4-2、及び5~9とする。

【0268】

【表1】

試料 No.	セルロースアセテート		加工条件		
	種	膜厚 μ	溶融温度 °C	延伸温度 °C	延伸比 (縦×横)
1	CA-398-3	80	260	180	1.2×1.2
2	CAP-504-0.2	80	235	155	1.5×1.5
3-1~4	CAP-482-0.5	80	240	160	1.5×1.5
4-1,2	CAP-482-0.5	40	240	160	1.5×1.5
5	CAP-482-0.5	80	240	160	2.0×2.0
6	CAP-482-20	80	245	160	1.5×1.5
7	化合物1	80	238	160	1.5×1.5
8	CAP-482-0.5	80	溶液流延製膜法		
9	CAP-482-0.5	80	溶液流延製膜法		

【0269】表1におけるセルロースアセテートを以下に示す。

・セルロースアセテートプロピオネート (CAP-504-0.2, CAP-482-0.5, CAP-482-20 (イーストマンケミカル社製))

セルロースアセテートプロピオネート (ヒドロキシ基の酢酸基による置換度が1.90、ヒドロキシ基のプロピオン酸基による置換度が0.71、インヘレント濃度1.51)

・化合物1 (特表平6-501040号の実施例 例B記載の化合物)

以上のように作製した試料1、2、3-1~4、4-1、4-2、及び5~9について、以下に記載した様な評価を行った。その結果を表2に示す。

【0270】(評価)

・寸法安定性

寸法安定性は熱収縮率で表す。試料の縦方向及び横方向より30mm幅×120mm長さの試験片を各3枚採取する。試験片の両端に6mmφの穴をパンチで100mm間隔に開ける。これを23±3°C、相対湿度65±5%の室内で3時間以上調湿する。自動ピンゲージ (新東科学 (株) 製) を用いてパンチ間隔の原寸 (L_1) を最小目盛り/100mmまで測定する。次に試験片を80°C±1°Cの恒温器に吊して3時間熱処理し、23±3°C、相対湿度65±5%の室内で3時間以上調湿した後、自動ピンゲージで熱処理後のパンチ間隔の寸法 (L_2) を測定する。そして以下の式により熱収縮率を算出する。

【0271】熱収縮率 = $(L_1 - L_2 / L_1) \times 100$

・レターデーション (R0)

自動複屈折計 KOBRA-21ADH (王子計測機器 (株) 製) を用いて、23°C、55%RHの条件下で測定した。10力所測定しその平均値で示した。

【0272】・動摩擦係数

100mm×200mmのフィルム上に75mm×100mmのフィルムを載せ、これを固定した台の上に載せ、更にフィルム上にフォームラバーで覆われた200gの重りを載せる。重りを水平方向に引っ張り、動き出したときの力 (F) を測定した。そして下記式より動摩擦係数 (μ) を求めた。

【0273】 $F = \mu W$ (W: 重りの重さ (kgf))

・引っ張り強度

JIS C 2318の測定法に従い測定する。その結果から試料の厚さが80μmの場合の引っ張り強度の値に換算した結果で示した。

【0274】・弾性率

30 東洋ボールドウイン製万能引っ張り試験機 STM-T 50BPを用い、23°C・70%雰囲気中、引っ張り速度10%/分で0.5%伸びにおける応力を測定し、弾性率を求めた。

【0275】・ヘイズ

ヘイズ計 (1001DP型、日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した結果から、試料の厚さが80μmの場合のヘイズの値に換算して表示した。

【0276】

【表2】

試料 No.	可塑剤		紫外線吸収剤		熱収縮率%	R0 nm	引っ張り強度 N/mm ²	弾性率 kN/mm ²	ヘイズ %	動摩擦係数	備考
	種	添加量%	種	添加量%							
1	-	-	-	-	0.05	10	100	3.40	0.3	0.25	本発明
2	1	4	-	-	0.05	10	110	3.44	0.3	0.25	本発明
3-1	-	-	-	-	0.04	10	110	3.48	0.3	0.25	本発明
3-2	1	2	1	1	0.04	8	100	3.44	0.3	0.25	本発明
3-3	-	-	2	1	0.04	8	100	3.45	0.3	0.25	本発明
3-4	2	2	1	1	0.04	8	100	3.44	0.3	0.25	本発明
4-1	1	2	1	1	0.03	4	60	3.44	0.2	0.23	本発明
4-2	2	1	1	1	0.03	4	60	3.44	0.2	0.23	本発明
5	1	1	1	1	0.04	15	100	3.44	0.3	0.25	本発明
6	1	3	1	2	0.04	15	130	3.50	0.4	0.28	本発明
7	2	8	1	1	0.04	5	100	3.48	0.3	0.25	本発明
8	1	4	1	1	0.11	8	100	3.40	0.4	0.3	比較例
9	A	4	1	1	0.15	5	100	3.40	0.4	0.3	比較例

【0277】A：エチルフタリルエチルグリコレート
表2から明らかのように、本発明のセルロースエステルフィルムである試料1、2、3-1～4、4-1、4-2、及び5～7は光学的、物理的に優れており、特に寸法安定性に優れていることが分かる。

【0278】（偏光板の作製）厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムを沃素1質量部、沃化カリウム2質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液に浸漬し50℃で4倍に延伸し偏光子を作製した。

【0279】試料1、2、3-1～4、4-1、4-2、及び5～9を40℃の2.5N-水酸化ナトリウム水溶液で60秒間アルカリ処理し、更に水洗乾燥して表面をアルカリ処理した。

【0280】前記偏光子の両面に、試料1、2、3-1～4、4-1、4-2、及び5～9のアルカリ処理面を、完全鹹化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着*30

*剤として両面から貼合し、保護フィルムが形成された偏光板1、2、3-1～4、4-1、4-2、及び5～9を作製した。

【0281】得られた偏光板1、2、3-1～4、4-1、4-2、及び5～7は光学的、物理的に優れ、しかも寸法安定性に優れている保護フィルムで両面が保護されているため、非常に良好な偏光板の特性を有するという顕著に優れた効果を奏する。

【0282】実施例2
延伸比率を下記表3に示すごとく変更した以外は実施例1の試料3-2と同様にして試料10～12を作製し、下記に示す測定による物性の光学フィルムが得られた。ここでは比較用として実施例1における試料8を用意した。

【0283】

【表3】

試料 No.	延伸比率 縦×横	θ ₁	R O nm	R t nm	巻き内外 R t 差 nm	輝点異物 個/c m ²	残留有機溶媒 %	備考
10	1.1×1.1	10°	1	65	1	30	0.05	本発明
11	1.2×1.5	5°	3	80	1	35	0.03	本発明
12	1.2×1.2	15°	2	75	1	33	0.05	本発明
8	-	89°	4	60	10	38	1.0	比較例

【0284】・輝点異物の測定

直交状態（クロスニコル）に二枚の偏光板を配置して透過光を遮断し、二枚の偏光板の間に各試料10～12及び実施例1における試料8を置く。偏光板はガラス製保護板のものを使用した。片側から光を照射し、反対側から光学顕微鏡（50倍）で1cm²当たりの直径0.01mm以上の輝点の数をカウントした。

【0285】・残留有機溶媒量

各試料10～12及び実施例1における試料8を20mの密閉ガラス容器に入れ、下記ヘッドスペース加熱条件にて処理した後、下記ガスクロマトグラフにて測定を行った。

【0286】機器：HP社 5890 SERIES II

カラム：J&W社 DB-WAX（内径0.32mm、

長さ30m）

検出：FID

GC昇温条件：40℃で5分間保持した後、80℃/分で100℃まで昇温

ヘッドスペース加熱条件：120℃で20min

・レターデーション値（R t、R O）及び遅相軸角度の測定

自動複屈折率計KOBRA-21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて試料10～12及び実施例1における試料8を23℃、55%RHの環境下で、590nmの波長において3次元屈折率測定を行い、遅相軸角θ₁及び屈折率N_x、N_y、N_zを求めた。下記一般式

(1) 及び (2) に従って厚み方向のレターデーション値R tと面内方向のレターデーション値R Oを算出し

た。

【0287】一般式(1)

$$R_t \text{ 値} = ((N_x + N_y) / 2 - N_z) \times d$$

一般式(2)

$$R_O \text{ 値} = (N_x - N_y) \times d$$

式中、 N_x はフィルムの製膜方向に平行な方向におけるフィルムの屈折率、 N_y は製膜方向に垂直な方向におけるフィルムの屈折率、 N_z は厚み方向におけるフィルムの屈折率、 d はフィルムの厚み (nm) をそれぞれ表す。

【0288】・巻き内外 R_t 差

試料10～12及び実施例1における試料8を100m*

・帯電防止層塗布組成物(1)

ポリメチルメタアクリレート

(重量平均分子量55万、 $T_g : 90^\circ\text{C}$)

0.5部

プロピレングリコールモノメチルエーテル

60部

メチルエチルケトン

16部

乳酸エチル

5部

メタノール

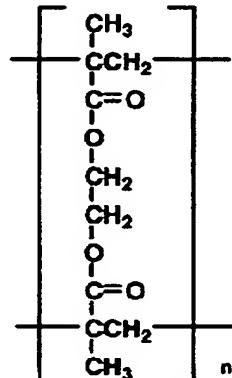
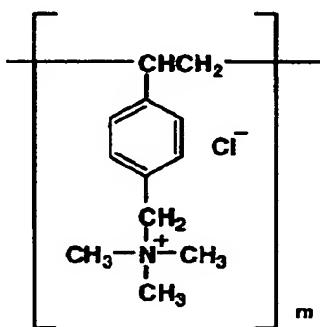
8部

導電性ポリマー樹脂P-1 (0.1～0.3 μm粒子)

0.5部

* * 【化4】

導電性ポリマー樹脂P-1



$m:n = 93:7$

【0293】

・ハードコート層塗布組成物(2)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体 60部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体 20部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分 20部

ジエトキシベンゾフェノン光反応開始剤 6部

シリコーン系界面活性剤 1部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 75部

メチルエチルケトン 75部

・カール防止層塗布組成物(3)

アセトン 35部

酢酸エチル 45部

イソプロピルアルコール 5部

ジアセチルセルロース 0.5部

* の長さで巻き取り、そのまま1ヶ月間常温で放置した後、表面のフィルムの R_t と内部のフィルムの R_t を前述の方法で求め、その差を R_t 差として求めた。

【0289】表3から明らかなように、本発明の光学フィルムである試料10～12は光学的等方性に優れ、 R_t も安定していることが確認された。又これら試料10～12を用いて実施例1と同様の方法で作製した偏光板は、上記の良好な物性により優れた特性を有した。

【0290】実施例3

10 下記の組成物を調整した。

【0291】

超微粒子シリカ2%アセトン分散液(アエロジル:200V)

(日本エアロジル(株)製)

下記に従って、機能付与した偏光板保護フィルムを作製した。

【0294】(偏光板保護フィルム)延伸比率を縦1.2×横2.0とした以外は実施例1の試料3-2と同様にして作製した光学フィルム試料13の片面に、カール防止層塗布組成物(3)をウェット膜厚13μmとなるようにグラビアコートし、乾燥温度80±5°Cにて乾燥させた。これを光学フィルム試料13Aとする。このセルロースエスチルフィルムのもう1方の面に帯電防止層塗布組成物(1)を28°C、82%RHの環境下でウェット膜厚で7μmとなるようにフィルムの搬送速度30m/minで塗布幅1mで塗布し、次いで80±5°Cに設定された乾燥部で乾燥して乾燥膜厚で約0.2μmの樹脂層を設け、帯電防止層付きセルロースエスチルフィルムを得た。これを光学フィルム試料13Bとする。

【0295】更にこの帯電防止層の上にハードコート層塗布組成物(2)をウェット膜厚で13μmとなるように塗設し、乾燥温度90°Cにて乾燥させた後、紫外線を150mJ/m²となるように照射して、乾燥膜厚で5μmのクリアハードコート層を設けた。これを光学フィルム試料13Cとする。

【0296】得られた光学フィルム試料13A、試料13B、試料13Cはともにブラッシングを起こすことなく、乾燥後の亀裂の発生も認められず、塗布性は良好であった。光学フィルム試料13に代えて、光学フィルム試料10~12に変更した以外は同様の方法で塗布行った。その結果何れも良好な塗布性が確認された。

【0297】比較として、光学フィルム試料8を溶液流延で製造された残留有機溶媒量が1%のセルロースアセテートプロピオネットフィルムに代えた以外は同様の方法で塗布を行った。

【0298】カール防止層塗布組成物(3)を塗布した*

・防眩塗布組成物

ジペンタエリスリトリールヘキサアクリレート単量体	2.5 g
ジペンタエリスリトリールヘキサアクリレート2量体	1.0 g
ジペンタエリスリトリールヘキサアクリレート3量体以上の成分	1.0 g
1,4-ブタンジオールグリシジルエーテル	5 g
ジエトキシベンゾフェノン(UV開始剤)	1 g
芳香族スルホニウム塩系UV開始剤	0.25 g
シリカ(サイシリア350:富士シリシア社製)	1.3 g
親水性シリカ(アエロジル200V:日本エアロジル社製)	1 g
メチルエチルケトン	3.0 g
酢酸エチル	3.0 g
イソブロピルアルコール	3.0 g

以上を高速攪拌機(TKホモミキサー、特殊機化工業(株)製)で攪拌し、その後衝突型分散機(マントンゴーリン、ゴーリン(株)製)で分散した。

【0304】(樹脂フィルム10Eの作製) 試料10の 50

0.1部

*ものを試料8A、更に帯電防止層塗布組成物(1)を塗布したものを試料8B、更にこの帯電防止層の上にハードコート層塗布組成物(2)を塗布したものを試料8Cとした。

【0299】その結果、高湿度環境で塗布したとき、試料8Aでブラッシングが起こった。又、試料8Bでは乾燥後微細な亀裂が認められることがあり、試料8Cでは乾燥後微細な亀裂が明確に認められた。

【0300】又試料10、11、12、13、10C、11C、12C、13Cを用いて、実施例1と同様の方法で偏光板を作製した。得られた偏光板10、11、12、13、10C、11C、12C、13Cは光学的、物理的に優れ、良好な偏光度を有する偏光板であった。

【0301】(液晶表示装置としての特性評価) 15型 TFT型カラー液晶ディスプレーLA-1529HM(NEC製)の偏光板を剥がし、上記で作製した各々の偏光板を液晶セルのサイズに合わせて断裁した。液晶セルを挟むようにして、前記作製した偏光板2枚を偏光板の偏光軸がもとと変わらないように互いに直交するよう貼り付け、15型TFT型カラー液晶ディスプレーを作製し、セルロースエスチルフィルムの偏光板としての特性を評価したところ、本発明の偏光板10~13、10C~13Cはコントラストも高く、優れた表示性を示した。これにより、液晶ディスプレーなどの画像表示装置用の偏光板として優れていることが確認された。

【0302】実施例4

(樹脂フィルム10Dの作製) 実施例2で作製した試料10の上に下記防眩塗布組成物をウェット膜厚で13μm塗布し、90°Cで乾燥後200mJ/cm²の紫外線を照射して硬化して樹脂フィルム10Dを作製した。これを試料10Dとする。

【0303】

上に下記反射防止層用塗布組成物1をウェット膜厚で10μm塗布し、乾燥後300mJ/cm²の紫外線を照射した後(屈折率:1.82、膜厚:77nm)、下記反射防止層用塗布組成物2をウェット膜厚で10μm塗

布し、80°C、30分で乾燥し（屈折率は：1.45で、膜厚：90nm）樹脂フィルム10Eを作製し、これを試料10Eとする。試料10に代えて、試料10Cを用いた以外は同様にして下記反射防止層用塗布組成物*

・反射防止層用塗布組成物1	
チタンポリマー（日本曹達：B-4）	125 g
ブタノール	1200 g
イソプロピルアルコール	1200 g
ジペンタエリスリトールヘキサクリレート単量体	3 g
ジペンタエリスリトールヘキサクリレート2量体	1 g
ジペンタエリスリトールヘキサクリレート3量体以上の成分	1 g
ジエトキシベンゾフェノンUV開始剤	0.1 g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン	5 g
・反射防止層用塗布組成物2	
テトラエトキシシラン加水分解物*	180 g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン	5 g
シクロヘキサン	3200 g

*テトラエトキシシラン加水分解物の調整方法

テトラエトキシシラン250gにエタノール380gを加え、この溶液に3gの濃塩酸を235gの水に溶解した塩酸水溶液を室温でゆっくり滴下した。滴下後、3時間室温で攪拌して調整した。

【0306】試料10D、試料10E、試料10Fとも塗布性に優れ、試料10Dは優れた防眩性を示し、試料10E及び試料10Fは優れた反射防止性能を示した。

【0307】実施例5

試料1~8のセルロースエステルフィルムを裁断し、これを加熱溶融して溶融流延法によるセルロースエステルフィルムを作製し試料14を得た。この方法はマット剤及び可塑剤が均一に混合されたセルロースエステル溶融物を短時間で簡便に得ることができるという頭著に優れた効果を奏する。得られた試料14は残留有機溶媒量が※

*1、及び2を塗設して樹脂フィルム10Fを作製した。これを試料10Fとする。

【0305】

・反射防止層用塗布組成物1	
チタンポリマー（日本曹達：B-4）	125 g
ブタノール	1200 g
イソプロピルアルコール	1200 g
ジペンタエリスリトールヘキサクリレート単量体	3 g
ジペンタエリスリトールヘキサクリレート2量体	1 g
ジペンタエリスリトールヘキサクリレート3量体以上の成分	1 g
ジエトキシベンゾフェノンUV開始剤	0.1 g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン	5 g
・反射防止層用塗布組成物2	
テトラエトキシシラン加水分解物*	180 g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン	5 g
シクロヘキサン	3200 g

※0.01質量%以下であり、安定したRtを有していた。

【0308】

【発明の効果】本発明の偏光板は溶融流延によって形成されたセルロースエステルフィルム（本発明の光学フィルム）で保護されているため光学的、物理的、及び寸法安定性に優れた特性を有し、非溶媒使用の製膜作製で得られたものでありながら優れた特性を有しているという頭著に優れた効果を奏する。

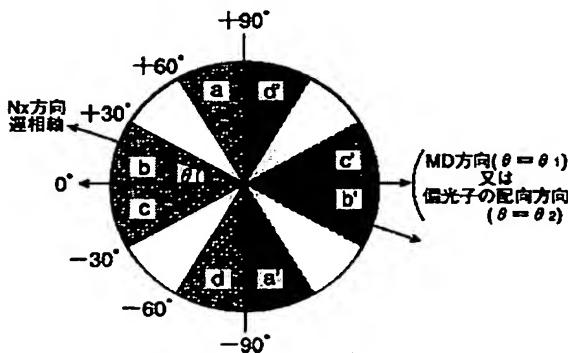
【図面の簡単な説明】

【図1】光学フィルムの製膜方向とフィルムの遅相軸とのなす角度を模式的に説明した概略図。

【符号の説明】

θ 製膜方向と遅相軸とのなす狭い角度

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
// B 2 9 K	1:00		
B 2 9 L	7:00		
C 0 8 L	1:08		